ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON RHENACYCLOALKANEN ALS ZWISCHENSTUFEN IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE – PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Günter von Au

aus Illertissen

1980

ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON RHENACYCLOALKANEN ALS ZWISCHENSTUFEN IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE – PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Günter von Au

aus Illertissen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1980
Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

M E I N E N E L T E R N

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie II der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. E. Lindner ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Lindner, danke ich herzlich für die großzügige Förderung und sein Interesse an der Durchführung dieser Arbeit und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Mein aufrichtiger Dank gilt auch meinen Kollegen, insbesondere Herrn Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz und Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Eberle, für viele Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit.

Sehr herzlich danken möchte ich Frau M. Gekeler und Herrn K.-P. Frank für die Einführung in die Methode der Röntgenstrukturaufklärung.

Ferner danke ich allen technischen Angestellten der Institute für Anorganische und Organische Chemie, insbesondere Frau A. Kretlow und Herrn G. Farag, die mir mit spektroskopischen Messungen und mit Analysen hilfreich zur Seite standen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....1

ALLGEMEINER TEIL.....6

1. Metallorganische Komplexe von Rhenium mit zwei funktionellen Zentren.....6

1.1. Alternative Synthesen von Bromo(tetracarbonyl)-(hydroxydiorganylphosphan)rhenium.....6

1.2. Verhalten der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrRePR_2AH$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5) gegenüber Natriumamalgam.....7

1.3. Nachweis der nucleophilen Zentren in $Na_2[(CO)_4RePR_2A]_2$ durch Umsetzung mit Dimethylsulfat ("Kationische Alkylierung").....8

1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten.....10

1.4.1. Massenspektren.....10

1.4.2. ^1H- und $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren.....10

1.4.3. IR-Spektren.....14

2. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Metallacycloalkane des Rheniums.....19

2.1. Untersuchungen über den Ablauf der heterolytischen Spaltung der Re-Re-Bindung in den Zweikern-Anionen $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ durch kationische Alkylierung mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen.....20

2.1.1. Darstellung und mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5).....20

Seite

2.1.2. Darstellung und mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ ($X = CH_2$, $CH_2\text{-}CH_2$).....23

2.1.3. Eigenschaften der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, $C(CH_3)_2$, $CH_2\text{-}CH_2$) und Grenzen ihrer Stabilität.....25

2.2. Spektroskopische Untersuchungen an den Rhenacycloalkanen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3$, C_6H_5).....28

2.2.1. Massenspektren.....28

2.2.2. ^1H- und $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren sowie IR-Spektren.....31

2.3. Eigenschaften von und spektroskopische Untersuchungen an den Hydridokomplexen $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ und $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, $CH_2\text{-}CH_2$) sowie deren Chloro-Derivate.....36

2.3.1. Massen-, ^1H-NMR- und IR-Spektren.....37

2.4. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2\text{-}C(CH_3)_2CH_2}$..47

3. Das Verhalten der Rhenium-Kohlenstoff-σ-Bindung in den Rhenacyclohexanen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [$X = CH_2$, $C(CH_3)_2$; $R = CH_3$, C_6H_5] gegenüber Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid.....52

3.1. Insertion von SO_2 in die Re-C-σ-Bindung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$.....52

3.2. Lewis-Säure unterstützte "Einschiebung" von CO in die Re-C-σ-Bindung des Rhenacyclohexans $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$.....53

3.3. Spektroskopische Untersuchungen an den Insertionsprodukten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] und $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ sowie an dem Addukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$.....56

3.3.1. ^{1}H-NMR- und Massenspektren.....56

3.3.2. IR-Spektren.....58

4. Umsetzungen der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ (R = CH_3, C_6H_5) mit Monochloracetylchlorid.....62

4.1. Diskussion der Massen-, ^{1}H-NMR- und IR-Spektren.....65

5. Darstellung und Eigenschaften von Ethan-, Propan- und Pentandiylbis(trifluormethansulfonat).....67

EXPERIMENTELLER TEIL.....72

1. Allgemeine Vorbemerkungen.....72

1.1. Arbeitsmethodik.....72

1.2. Darstellung des Ausgangsmaterials.....72

1.3. Bemerkungen zu den Analysen.....73

1.4. Bemerkungen zu den Messungen.....74

2. Darstellung der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2SH$ und $(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$.....75

2.1. Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphan)-rhenium.....75

2.1.1. Durch Hydrolyse von $(OC)_4BrReP(CH_3)_2N(CH_3)_2$.....75

2.2.2. Durch Hydrolyse von $(OC)_4BrReP(CH_3)_2Cl$.....75

2.2. Bromo(tetracarbonyl)(mercaptodiphenylphosphan)-rhenium.....76

Seite

3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5).....77

3.1. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylphosphinito)-rhenat(O)(Re-Re)].....77

3.2. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylphosphinito) rhenat(O)(Re-Re)].....77

3.3. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)rhenat(O)(Re-Re)].....78

3.4. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylthiosphinito)-rhenat(O)(Re-Re)].....78

4. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5).....79

4.1. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydimethylphosphan)-rhenium.....79

4.2. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydiphenylphosphan)rhenium.80

4.3. Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan-rhenium).....80

4.4. Tetracarbonyl(methyl)(methylmercaptodiphenyl-phosphan)rhenium.....80

5. Synthesen der sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloaliphaten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5, X = CH_2, $C(CH_3)_2$, $CH_2\text{-}CH_2$].....81

5.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$.....81

5.1.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.....81

Seite

5.1.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.....82

5.2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5).....82

5.2.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-2-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.....83

5.2.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.....83

5.3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ R = CH_3, C_6H_5).....84

5.3.1. Nachweis der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5) und ihrer Zersetzungsprodukte.....84

5.3.1.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan.....84

5.3.1.2. Tetracarbonyl(methyl)methoxydimethylphosphan-rhenium.....85

5.3.1.3. Tetracarbonyl(hydrido)methoxydimethylphosphan-rhenium.....85

5.3.1.4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan.....85

5.3.1.5. Tetracarbonyl(methyl)methoxydiphenylphosphan-rhenium.....86

5.3.1.6. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan.....86

5.3.1.7. Tetracarbonyl(hydrido)methoxydiphenylphosphan-rhenium.....87

6. Isolierung und Nachweis der bei der Bildung von Rhenacycloalkanen anfallenden Nebenprodukte.....87

Seite

6.1. Nachweis von 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-1,4-dioxa-2,2,5,5-tetraphenyl-2,5-diphospha-3,6-dirhenacyclohexan.....87

6.2. Nachweis der ionischen Nebenprodukte $Na[HRe(CO)_4PR_2O]$ ($R = CH_3$, C_6H_5).....87

6.2.1. Natrium-tetracarbonyl(hydrido)dimethylphosphinito-rhenat(+I).....88

6.2.2. Natrium-tetracarbonyl(hydrido)diphenylphosphinito-rhenat(+I).....88

6.3. Nachweise der Hydridokomplexe $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, CH_2CH_2) sowie $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$.....88

6.3.1. Tetracarbonyl(hydrido)dimethylpropylphosphinit-rhenium.....89

6.3.2. Tetracarbonyl(hydrido)diphenylpropylphosphinit-rhenium.....89

6.3.3. Tetracarbonyl(hydrido)n-butyldimethylphosphinit-rhenium.....89

6.3.4. Tetracarbonyl(hydrido)n-butyldiphenylphosphinit-rhenium.....90

6.3.5. Tetracarbonyl(hydrido)dimethyl-2,2'-dimethylpropyl-phosphinitrhenium.....90

6.4. Derivatisierung der Hydridokomplexe durch Austausch von H gegen Cl.....90

6.4.1. Tetracarbonyl(chloro)dimethylpropylphosphinit-rhenium.....91

6.4.2. Tetracarbonyl(chloro)diphenylpropylphosphinit-rhenium.....91

Seite

6.4.3. Tetracarbonyl(chloro)(n-butyldimethylphosphinit)-rhenium.....91

6.4.4. Tetracarbonyl(chloro)(n-butyldiphenylphosphinit) rhenium.....91

6.4.5. Tetracarbonyl(chloro)dimethyl-2,2'-dimethyl-propylphosphinitrhenium.....92

7. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$].....92

7.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan (S,S-dioxid).....93

7.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl--1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan (S,S-dioxid).....93

7.3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan (S,S-dioxid).....93

8. Darstellung des CO-Insertionsproduktes $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$.....94

8.1. Darstellung des Addukts $(OC)_4\overline{RePPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$.....94

8.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptanon(4).....94

8.3. Decarbonylierung von $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$.....95

8.3.1. Nachweis von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$.....95

9. Umsetzungen der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ (R = CH_3, C_6H_5) mit Monochloracetylchlorid.....95

9.1. Darstellung von μ-[Oxybis(dimethylphosphan)]-bis[tetracarbonyl(chloro)rhenium(I)].....95

9.2. Darstellung von Tetracarbonylchloro(chloracetyl-oxydiphenylphosphan)rhenium.....96

10. Synthesen der Alkandiylbis(trifluormethan-sulfonate $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3; n = 3: R = H) sowie des Ketons $C(C_6H_5)_3C(O)C_6H_5$.....97

10.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3).....97

10.1.1. Ethan-1,2-diylbis(trifluormethansulfonat).....97

10.1.2. Propan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat).....97

10.1.3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diylbis(trifluormethan-sulfonat).....98

10.2. Pentan-1,5-diylbis(trifluormethansulfonat).....98

10.3. 1,1,1,2-Tetraphenylethanon(2).....99

11. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$.....99

LITERATURVERZEICHNIS.....114

ZUSAMMENFASSUNG.....125

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Chemie der Metall-σ-Alkyl-Komplexe, welche 1849 mit Franklands Synthese von $Zn(C_2H_5)_2$[1] begann, erlebte mit der Entdeckung von Übergangsmetall-Alkyl-Verbindungen, die durch π-Akzeptoren, wie CO, PR_3 oder C_5H_5 stabilisiert werden[2-6], einen enormen Aufschwung. Dieser ist vor allem darauf zurückzuführen, daß übergangsmetallkatalysierte Reaktionen in der organischen Synthese einen immer breiteren Raum einnehmen[7,8]. Als herausragende Beispiele sind die katalytischen Vorgänge bei der Hydroformylierung durch Kobaltcarbonyl[9], der Cyclooctatetraendarstellung mit Hilfe einer Cyclotetramerisation von Acetylen an einem Nickelcyanid-Katalysator[10] und die außergewöhnliche Leistungsfähigkeit verschiedener Ziegler-Natta-Katalysatoren[11-14] bei Polymerisationsreaktionen von Olefinen zu nennen.

In neuerer Zeit gewinnen insbesondere cyclische metallorganische Alkyl-Derivate zunehmend an Bedeutung, weil sie als reaktive Zwischenstufen bei zahlreichen katalytischen Prozessen, wie Metathesereaktionen[15,16], Olefinoligomerisierungen[17], [2+2] Cycloadditionen[18,19] und Valenzisomerisierungen[20,21] eine wichtige Rolle spielen. Entsprechende Heterocyclen sind bisher im wesentlichen nur von Metallen der IV., V. und VIII. Nebengruppe bekannt[21-33]. Von den denkbaren Synthesewegen haben sich vor allem drei unterschiedliche Methoden durchgesetzt: Die "Cyclometallierung[34]", bei der ein an einem Metallzentrum gebundener organischer Ligand (z. B. Triphenylphosphan) unter Aktivierung

einer ortho-ständigen C-H-Bindung mit dem Übergangsmetall reagiert[35-37]; die Aktivierung olefinischer C-H-Bindungen, wodurch erstmals eine "oxidative Addition"[38-40] zur Darstellung von Iridiumheterocyclen[41] gelang und die "anionische Alkylierung"[42], welche durch Umsetzung von Metalldihalogeniden mit Di-Grignard- bzw. Dilithiumalkanen zu metallorganischen Ringsystemen mit M = Ti[22], Nb[43], Ta[23], Co[44], Rh[27], Ir[44], Ni[26,45], Pd[46] und Pt[28,47] führt.

Metallacycloaliphaten mit M = Re sind in der Literatur kaum beschrieben[48,49]. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand deshalb darin, ein neues, allgemein anwendbares Verfahren für die Darstellung von Rhenacycloalkanen zu finden.

Die Grundlagen hierfür lieferten Untersuchungen von E. Lindner et. al. über das Isomerisierungsverhalten verschiedener sekundärer Phosphanchalkogenide[50,51] des Typs $R_2HP{=}A$ (A = O, S, Se; R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5). Diese lassen sich mit Hilfe verschiedener Metallcarbonyl-Derivate in die entsprechenden komplexstabilisierten Chalkogenophosphinigen Säuren überführen[52-56]. Die funktionellen P-AH-Gruppen eignen sich für Acylierungs-[57], Methylierungs-[57,58], Kupplungs-[59] und Metallierungsreaktionen[58]. Wählt man Systeme, welche am Metallatom eine zweite funktionelle Gruppe, z. B. ein Halogenatom X besitzen, so erhält man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff bei der Einwirkung von Basen anorganische Heterocyclen mit Metall-Phosphor-Chalkogen-Metall-Bindung[60-64], welche sich für Cycloadditionen mit aktivierten Alkinen anbieten[65]. Die Einführung von zwei funktionellen Zentren mit weitaus größerer Reaktivität ist

prinzipiell auch durch reduktive Abspaltung des Halogen- und Wasserstoffatoms in den Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen $(OC)_4XRePR_2AH$ ($R = CH_3$, C_6H_5) denkbar. Die Umsetzung der dabei entstehenden Anionen mit α,ω-disubstituierten Kohlenwasserstoffen sollte mit Hilfe einer "Kationischen Alkylierung" den Zugang zu metallorganischen Heterocyclen mit Re-C-σ-Bindung eröffnen. Von wesentlicher Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen ist die Natur der Abgangsgruppe in den Alkanen. Sie muß so beschaffen sein, daß die α,ω-ständigen C-Atome eine möglichst hohe Elektrophilie aufweisen und keine Spaltung der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung bewirkt wird. Diese Voraussetzungen werden von den in einem gesonderten Teil dieser Arbeit erstmals beschriebenen Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) in hohem Maße erfüllt.

Die katalytische Wirksamkeit von Metallacycloaliphaten hängt von ihrer kinetischen und thermodynamischen Stabilität ab. Von den möglichen monomolekularen Zerfallsmechanismen[66-68] stehen die β-H-Übertragung[47,69], die reduktive Eliminierung[70] und α- bzw. β-C-C-Spaltungen[71,72] im Vordergrund. Die im Gegensatz zu Platinacyclopentanen und -hexanen geringere Stabilität von offenkettigen σ-Alkylkomplexen und höheren Platinacycloalkanen ist auf einen sterisch günstigen Übergangszustand für β-H-Übertragung zurückzuführen, der einen M-C-C-H-Diederwinkel von ca. 0^o voraussetzt[69,73]. Falls bei Titanacyclopentanen ein ähnlicher Übergangszustand mit einem M-C-C-C-Diederwinkel von ca. 0^o vorliegt, findet ein C-C-Bindungsbruch statt[22,74]. Bei Tantalacyclopentanen entstehen, ausgelöst durch eine β-H-Übertragung und nachfolgender Ringverengung, Methylenkomplexe

und verschiedene Kohlenwasserstoffe[23,75,76]. Der Abbau von Nickela- und Titanacyclopentan-Derivaten hängt von der Koordinationszahl am Metall ab[26,71]. Bei einer solchen von fünf tritt bei Nickelacyclopentan β-C-C-Spaltung auf, entsprechende Cyclohexane bevorzugen dagegen einen α-C-C-Bindungsbruch[72].

Die Synthese von Rhenacycloaliphaten führt über Zwischenprodukte, welche, wie auch teilweise die erhaltenen Heterocyclen, ähnlichen Zerfallsmechanismen unterliegen. Die Aufklärung des bei der Bildung der Rhenacycloalkane vorliegenden Reaktionsmechanismus, die Isolierung der anfallenden Nebenprodukte und Untersuchungen bezüglich der thermischen Belastbarkeit der Rhenacycloaliphaten erscheinen deshalb von besonderem Interesse.

Eine charakteristische Reaktionsweise der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung ist ihre Spaltung mit SO_2 oder CO. Die Einschiebung von Schwefeldioxid stellt ein gut untersuchtes Beispiel für einen elektrophilen Angriff an der M-C-σ-Bindung dar[77,78]. Mechanistische Untersuchungen zeigen, daß auch bei Metallkomplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms primär ein O-Sulfinat gebildet wird, das sich zum entsprechenden S-Sulfinat isomerisiert[79,80]. Nur wenige diesbezügliche Insertionen sind an Metallacycloalkanen bekannt[46,81]. Ein völlig anderer Mechanismus liegt bei der "CO-Insertion" vor[82,83], welche z. B. bei der Hydroformylierung von Olefinen[84] und beim Fischer-Tropsch-Verfahren[85] eine bedeutende Rolle spielt. Die Verlängerung der C-Ketten

erfolgt bekanntlich über labile σ-Alkylkomplexe, bei denen unter Einfluß von Kohlenmonoxid eine Alkylverschiebung stattfindet[86]. Solche "Einschiebungsreaktionen" sind bei Organorhenium-Carbonylverbindungen bisher nicht gelungen[87]. Günstige Bedingungen hierfür ergeben sich durch die Synthese der hier erstmals beschriebenen sechsgliedrigen Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [X = CH_2, $C(CH_3)_2$]. Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich deshalb mit Untersuchungen über die Reaktivität der Re-C-σ-Bindung gegenüber SO_2 bzw. CO.

Über analoge Versuche mit manganhaltigen Systemen, die jedoch bezüglich des Synthesewegs und des Reaktionsverhaltens der Metallacyclen stark von der vorliegenden Arbeit abweichen, wird gleichzeitig berichtet[88].

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Metallorganische Komplexe von Rhenium mit zwei funktionellen Zentren

1.1. Alternative Synthesen von Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydiorganylphosphan)rhenium

Sekundäre Phosphanchalkogenide des Typs $R_2HP{=}A$ (A = O, S, Se; R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) lassen sich an verschiedenen Metallcarbonylsystemen in die entsprechenden komplexstabilisierten Chalkogenophosphinigen Säuren isomerisieren[52-56]. Die bifunktionellen Komplexe Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydiorganylphosphan)rhenium erhält man durch Substitution von CO in Bromo(pentacarbonyl)rhenium mit Diorganylphosphanoxid[56]. Weitere Darstellungsmöglichkeiten, die vor allem dann präparativ interessant werden, wenn der nur schwer zugängliche Ligand $(CH_3)_2HP{=}O$[89] nicht zur Verfügung steht, bieten sich in der, an molybdänhaltigen Spezies schon bekannten[52], Hydrolyse von $(OC)_4BrRePR_2Cl$ bzw. $(OC)_4BrRePR_2N(CH_3)_2$ an. Die Hydrolyse erfolgt mit wäßriger NH_3-Lösung bzw. HCl in Ether:

$$BrRe(CO)_5 \xrightarrow[-\ CO]{PR_2Cl} (OC)_4\underset{\displaystyle Br\ \ Cl}{Re{-}PR_2} \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{NH_3/H_2O} (OC)_4\underset{\displaystyle Br\ \ OH}{Re{-}PR_2} \qquad (1)$$

$$BrRe(CO)_5 \xrightarrow[-\ CO]{R_2PNR_2} (OC)_4Re(Br)(PR_2)(NR_2) \xrightarrow[-\ [H_2NR_2]Cl]{HCl/H_2O/Ether} (OC)_4Re(Br)(PR_2)(OH) \quad (2)$$

$(R = CH_3)$

1.2. Verhalten der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrRePR_2AH$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5) gegenüber Natriumamalgam

Reduktionen von Metallcarbonyl-Derivaten zur Einführung stark nucleophiler Zentren finden seit langer Zeit verbreitete präparative Anwendung[90-95].

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrRePR_2AH$ in DME (Dimethoxyethan) führt unter spontaner H_2-Entwicklung, NaBr-Abscheidung und Gelbfärbung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur quantitativ zu den zweikernigen, thermisch relativ stabilen, jedoch äußerst hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ mit Metall-Metall-Bindung[96,97]:

$$2\ (OC)_4Re(Br)(PR_2)(AH) \xrightarrow[-\ H_2/-\ 2\ NaBr]{Na/Hg/DME} Na_2\left[(OC)_4Re(PR_2A)(PR_2A)Re(CO)_4\right] \quad (3)$$

Die Reduktion gelingt auch mit anderen Alkalimetallamalgamen.

Die goldgelben (A = O), bzw. orangefarbenen (A = S) Salze $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ lösen sich gut in polaren organischen Solventien und zeigen hierin, in Übereinstimmung mit osmometrischen Bestimmungen der Molmasse, nur geringe Leitfähigkeit.

Während sich in analogen manganhaltigen Verbindungen die Metall-Metall-Bindung in einem weiteren Reduktionsschritt unter Bildung von einkernigen Dianionen mühelos spalten läßt[88,96,97], gelingt dies für M = Re auch mit stärksten Reduktionsmitteln nicht. Im wesentlichen tritt CO-Verlust ein, unter Bildung schwerlöslicher, hier nicht näher untersuchter Spezies. Die hohe Stabilität der Rhenium-Rhenium-Bindung in phosphansubstituierten Metallcarbonylen gegenüber einem reduktiven Angriff ist in der Literatur beschrieben[98,99] und deutet sich schon bei der Reduktion von Dirheniumdekacarbonyl an[100].

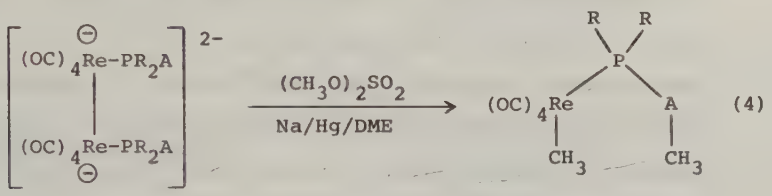
Wie im Verlauf der Arbeit gezeigt wird, ist mit der Darstellung der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ ein Zugang zu metallorganischen Heterocyclen des Typs $(OC)_4\overline{RePR_2O(CR_2)_n}$ möglich geworden. Die Reaktionen sollten sich auch auf schwefelhaltige Systeme übertragen lassen, zumal im folgenden Kapitel die Existenz von zwei nucleophilen Zentren auch in $Na_2[(OC)_4RePR_2S]_2$ nachgewiesen wird.

1.3. Nachweis der nucleophilen Zentren in $Na_2[(CO)_4RePR_2A]_2$ durch Umsetzung mit Dimethylsulfat ("Kationische Alkylierung")

Methylierte Metallcarbonyl-Derivate lassen sich grundsätzlich durch anionische (z. B. Substitution einer Halogenfunktion mit Methyllithium) oder kationische Alkylierung[42] (Reaktion eines Metallats mit CH_3X) darstellen.

Die Existenz von zwei hochreaktiven, nucleophilen Zentren in den Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ wird durch Umsetzung mit

Dimethylsulfat bewiesen, die zu den methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ führt[96,97] [Gl. (4)]. Dieses Methylierungsmittel bewirkt keine Spaltung der bereits geknüpften M-C-σ-Bindung[101].



(4)

Durch entsprechende Reaktionsführung muß ein möglicher nucleophiler Angriff von $[(OC)_4RePR_2A]_2^{2-}$ an der M-C-σ-Bindung in $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ unter Bildung entsprechender Carbenkomplexe[102] verhindert werden. Die Einwirkung von $(CH_3O)_2SO_2$ auf die Zweikern-Anionen verläuft über eine heterolytische Spaltung der Re-Re-Bindung und nachfolgender Reduktion der dabei stöchiometrisch zur Hälfte anfallenden anorganischen Ringe oder Polymeren $[-(OC)_4RePR_2A-]_n$[61,63] zu $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$, das wiederum im gleichen Sinne in die Reaktion eingreift. Über Untersuchungen bezüglich des Mechanismus vgl. 2.1.

Bei den thermisch und gegenüber Luftsauerstoff beständigen Methylverbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ handelt es sich um farblose (A = O) bzw. hellgelbe (A = S), für R = CH_3 bei Raumtemperatur flüssige, für R = C_6H_5 kristalline Produkte, die in allen gängigen organischen Solventien gut löslich sind. Sie lassen sich im Hochvakuum destillieren (R = CH_3) bzw. sublimieren (R = C_6H_5).

1.4. Diskussion der spektroskopischen Daten

1.4.1. Massenspektren

Die Massenspektren von $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ weisen ein einheitliches Fragmentierungsschema auf (vgl. Abb. 1). Vom Molekülpeak ausgehend beobachtet man eine sukzessive Eliminierung der CO-Liganden und metallgebundenen Methylgruppen. Die Metall-Phosphor-Bindungen werden erst dann gelöst, wenn alle CO-Reste abgespalten sind[103,104].

1.4.2. ^1H- und ^{31}P- $\{^1H\}$-NMR-Spektren

Das auf die Methylprotonen durch Kopplung mit ^{31}P zurückzuführende Dublett in den ^1H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) der Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ ist gegenüber denjenigen der neutralen Ausgangsverbindungen $(OC)_4BrRePR_2AH$ nach höherem Feld verschoben. Dies ist mit der durch die negative Ladung resultierenden höheren Elektronendichte am Phosphor, die eine Abschirmung der Protonen zur Folge hat, in Einklang zu bringen. Die Spektren geben einen eindeutigen Hinweis zur Struktur der Zweikern-Anionen. Man erwartet für eine Anordnung der Liganden in trans-Stellung ein durch "Virtual- oder long range"-Kopplung[105] hervorgerufenes 1/2/1-Triplett, wobei Kopplungskonstanten von 4 Hz gefunden werden[106]. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit beschreibt Singleton[107] für das analoge $[(OC)_4ReP(CH_3)_2C_6H_5]_2$ ein Dublett mit Kopplungskonstanten von 6-8 Hz, das auch für eine Vielzahl von entsprechenden dimeren Übergangsmetall-Komplexen mit zwei cis-ständigen Dimethylphosphan-Liganden gefunden wird [108].

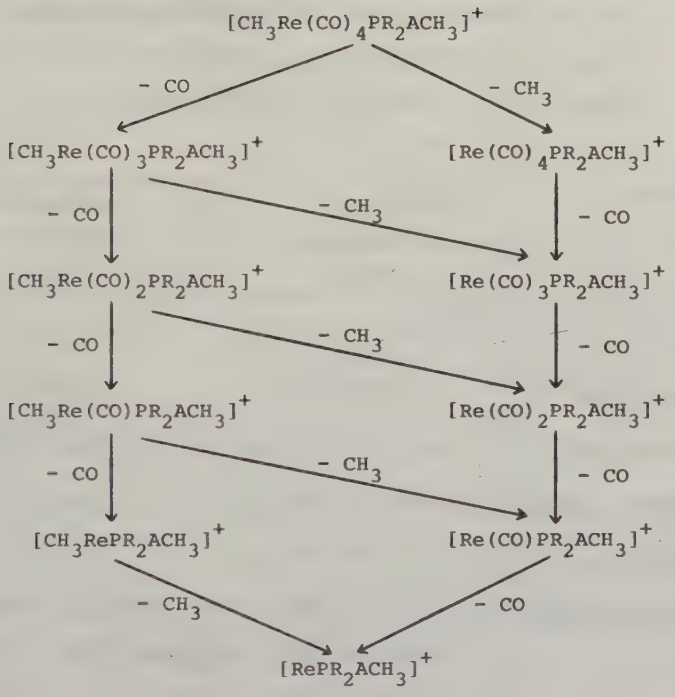


Abb. 1. Fragmentierungsschema der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$. Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Dieser Hinweis auf eine durch cis-cis-Konfiguration hervorgerufene C_{2h}-Symmetrie wird durch die IR-Spektren (vgl. 1.3.3.) bestätigt.

Für die zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ werden je drei (R = CH_3) bzw. zwei (R = C_6H_5) Signale der

Tab. 1. Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten (int. Standard TMS) von $(OC)_4BrReP(CH_3)_2Cl$, $(OC)_4BrReP(CH_3)_2AH$, der Anionen $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2A]_2$ sowie der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4BrReP(CH_3)_2Cl$[a]	2.45 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6.8
$(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$[a]	2.05 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.8
$(OC)_4BrReP(CH_3)_2SH$[a]	2.20 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.8
$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$[b]	1.73 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8.0
$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2S]_2$[b]	1.81 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.9
$CH_3Re(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$[a]	3.51 (d) $POCH_3$	$^3J_{HP}$ = 12.9
	1.61 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8.8
	-0.48 (d) $PReCH_3$	$^3J_{HP}$ = 9.2
$CH_3Re(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$[a]	1.81 (d) $PSCH_3$	$^3J_{HP}$ = 6.7
	1.61 (d) $P(CH_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8.8
	-0.48 (d) $PReCH_3$	$^3J_{HP}$ = 8.7
$CH_3Re(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$[a]	3.37 (d) $POCH_3$	$^3J_{HP}$ = 12.6
	-0.45 (d) $PReCH_3$	$^3J_{HP}$ = 7.6
$CH_3Re(CO)_4P(C_6H_5)_2SCH_3$[c]	1.56 (d) $PSCH_3$	$^3J_{HP}$ = 7.9
	-0.12 (d) $PReCH_3$	$^3J_{HP}$ = 8.2

a) in $CDCl_3$ b) in CD_3OD c) in C_6D_6

Methylenprotonen gefunden, welche infolge ^{31}P-Kopplung zu je einem Dublett aufgespalten sind (vgl. Abb. 2).

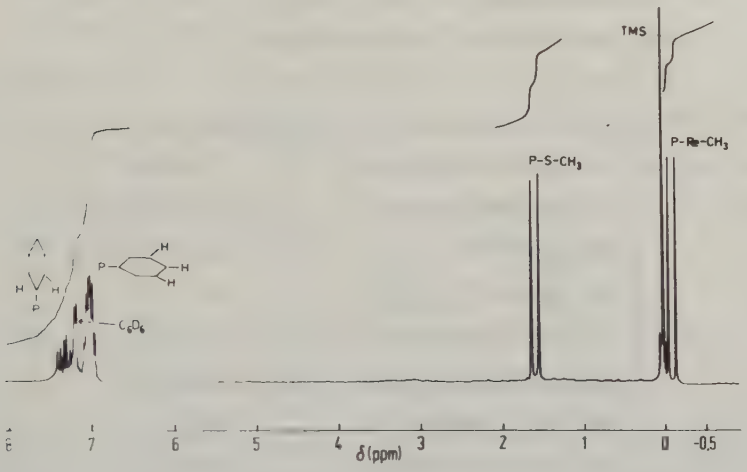


Abb. 2. ^{1}H-NMR-Spektrum von $CH_3Re(CO)_4P(C_6H_5)_2SCH_3$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Die o-, m- und p-ständigen Phenylprotonen erfahren in charakteristischer Weise eine unterschiedliche Tieffeldverschiebung[109]. Lage und Kopplungskonstanten aller Signale stimmen mit bereits bekannten vergleichbaren Mangankomplexen überein[110].

Die ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Anionen $[(OC)_4RePR_2A]_2^{2-}$ zeigen aufgrund der höheren Elektronendichte am Phosphor und der damit verbundenen Abschirmung eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale gegenüber denjenigen in den neutralen Spezies (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ (ppm) in den $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4BrRePR_2Cl$, $(OC)_4BrRePR_2AH$ und der Zweikernanionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ (in THF, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

$(OC)_4BrReP(CH_3)_2Cl$	74.1
$(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2Cl$	67.8
$(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$	77.7
$(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2OH$	72.3
$(OC)_4BrReP(CH_3)_2SH$	-8.6
$(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2SH$	12.8
$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$	40.1
$Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$	36.3
$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2S]_2$	-27.0
$Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2S]_2$	-11.5

1.4.3. IR-Spektren

Für die zweikernigen Anionen $[(OC)_4RePR_2A]_2^{2-}$ lassen sich eine ganze Reihe von Strukturmodellen diskutieren, in denen die Liganden in cis- oder trans-Stellung angeordnet sind. Von der Synthese her sind jedoch alle trans-Anordnungen von vornherein auszuschließen. Gegen trans-verknüpfte Komplexe sprechen auch die IR-Spektren (vgl. Tab. 3).

Geht man von einer cis-Konfiguration aus, so lassen sich insgesamt fünf verschiedene Strukturmodelle diskutieren. Beim Vorliegen einer C_2-Symmetrie wären acht IR-aktive ν(C-O) der irreduziblen Darstellung 4A und 4B zu erwarten. Theoretisch ergeben sich im Falle einer C_{2v}-Symmetrie sieben ($3A_1 + 3B_1 + B_2$), bei C_{2h}-Symmetrie vier IR-aktive C-O-Valenzschwingungen der Rassen $A_u + 3B_u$. Tatsächlich findet man im Spektrum drei intensive CO-Banden, entsprechend dem in Abb. 3 vorgeschlagenen Strukturmodell.

Tab. 3. ν(C-O) und ν(P=O bzw. P=S)(cm^{-1}) in den IR-Spektren der zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$

$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$	$Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$	Zuordnung
2064 m[a]	2067 m[a]	ν(C-O)
1958 sst	1964 sst	
1933 st	1933 st	
1163 m[b]	1179 m[b]	ν(P=O)
$Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2S]_2$	$Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2S]_2$	Zuordnung
2071 m[a]	2072 m[a]	ν(C-O)
1967 sst	1975 sst	
1941 st	1942 st	
	580 m[b]	ν(P=S)

a) in DME b) in KBr

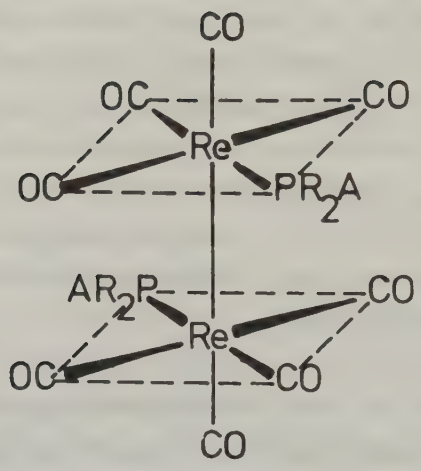


Abb. 3. Strukturmodell für das Zweikern-Anion $[(OC)_4RePR_2A]_2^{2-}$

Die IR-Spektren sind im Prinzip vergleichbar mit demjenigen von $[(OC)_4ReP(CH_3)_2C_6H_5]_2$[107]. Infolge der negativen Ladungen sind allerdings die CO-Absorptionen durchweg nach niedrigen Frequenzen verschoben (vgl. Abb. 4). Durch die reduktive Abspaltung des Protons am Chalkogenatom der komplexstabilisierten Dimethylphosphinigen Säure sollte der Bindungsgrad der P-A-Verknüpfung erhöht werden. Einen Beweis dafür liefert das IR-Spektrum. ν(P-A) absorbiert gegenüber $(OC)_4BrRePR_2AH$[56] bei höherer Energie.

Die Spektren der Methylverbindungen (vgl. Tab. 4) weisen zwischen 2100 und 1940 cm^{-1} insgesamt vier CO-Banden auf (C_s-Pseudosymmetrie), entsprechend einer cis-Position der CO-Moleküle (vgl. Abb. 4).

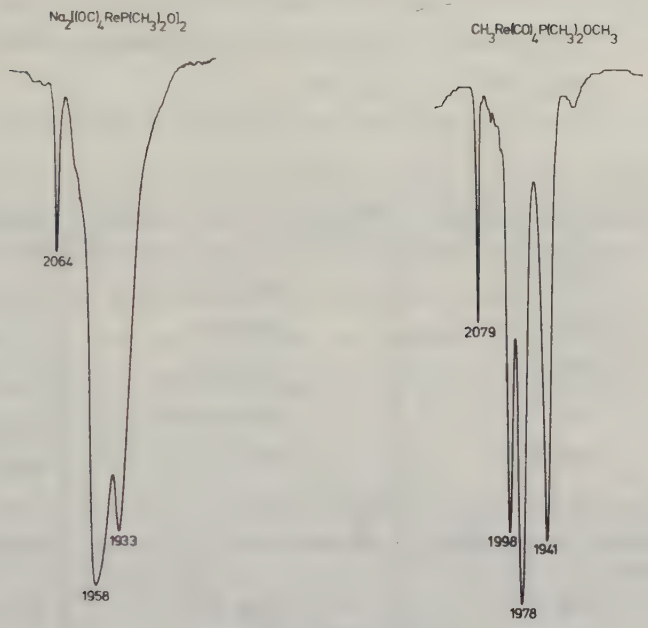


Abb. 4. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$ (in DME) und $CH_3Re(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$ (in n-Hexan)

Für das Vorliegen einer P-A-C-Bindung sprechen intensive Banden bei ca. 1035 bzw. 505 cm^{-1}. Die Verbindungen besitzen die gleiche Struktur wie bereits bekannte phosphansubstituierte Tetracarbonyl(methyl)mangan-Komplexe[111].

Tab. 4. ν(C-O) und ν_{as}(P-O-C bzw. P-S-C) (cm^{-1}) in den IR-Spektren der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$

$CH_3Re(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$	$CH_3Re(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$	Zuordnung
2079 m[a)]	2082 m[a)]	ν(C-O)
1998 st	2000 st	
1978 sst	1980 sst	
1941 st	1942 st-sst	
1040 m[b)]	1039 m[c)]	ν_{as}(P-O-C)
$CH_3Re(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$	$CH_3Re(CO)_4P(C_6H_5)_2SCH_3$	Zuordnung
2078 m[a)]	2080 m[a)]	ν(C-O)
1992 st	1995 st	
1975 sst	1978 sst	
1940 st	1941 st	
498 m[b)]	512 m[c)]	ν_{as}(P-S-C)

a) in n-Hexan b) Film c) in KBr

2. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Metallacycloalkane des Rheniums

Aliphatische Metall-Kohlenstoff-σ-Komplexe weisen bereits, beginnend mit einer Kettenlänge von zwei C-Atomen, infolge Eliminierungsreaktionen hohe Instabilität auf[66,112]. Wie schon seit längerem bekannt[47,69], setzen β-Wasserstoff-Übertragungen einen Übergangszustand mit einem M-C-C-H-Diederwinkel von ca. 0° voraus, da hierbei eine sterisch günstige Orbitalsymmetrie für die H-Wanderung vorliegt (vgl. Abb. 5).

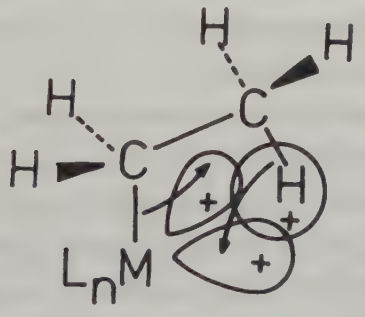


Abb. 5. Konformation und Überlappungsverhältnisse für β-Hydrideliminierung in einem Ethyl-Übergangsmetall-Komplex

Wird die aliphatische Kohlenstoffkette in einen Heterocyclus eingebaut, so ist zu erwarten, daß wegen des Ausbleibens der freien Drehbarkeit des β-C-Atoms eine Überlappung der entsprechenden Orbitale und damit β-H-Übertragung verhindert wird. Die aus mehreren Gründen (vgl. Einleitung)

interessanten Rhenacycloalkane sollten daher eine höhere Stabilität als offenkettige σ-Alkylkomplexe besitzen.

2.1. Untersuchungen über den Ablauf der heterolytischen Spaltung der Re-Re-Bindung in den Zweikern-Anionen $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ durch kationische Alkylierung mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen

Im Gegensatz zu den entsprechenden Mangan-Derivaten ist eine reduktive Spaltung der Re-Re-Bindung mit Alkalimetallen in den zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ nicht möglich[96-99]. Der für das Mangan beschriebene Weg für den Zugang von Metallacycloalkanen[113-116] ist demnach für rheniumhaltige Systeme ungeeignet.

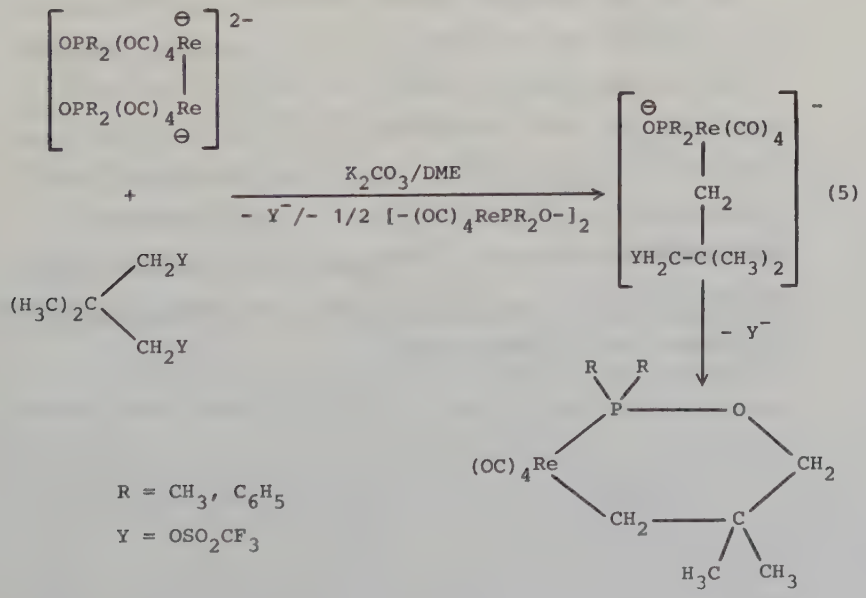
Die Möglichkeit, Re-Re-Bindungen in $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ mit starken Elektrophilen, wie Protonen oder Carbeniumkationen heterocyclisch zu spalten, schuf eine wesentliche Voraussetzung für ein neues, allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese von Metallacycloalkanen. Die Reaktionen sind in die Reihe der "Kationischen Alkylierungen" einzuordnen.

2.1.1. Darstellung und mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5)

Bei der Umsetzung von $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ mit den α,ω-disubstituierten Alkanen $X\text{-}CH_2\text{-}CR_2\text{-}CH_2\text{-}X$ (X = Br, CF_3COO, $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2O$, CF_3SO_2O; R = H, CH_3) erwies sich die Natur der Abgangsgruppe von entscheidender Bedeutung für den Ablauf der Reaktion.

Sie muß so beschaffen sein, daß die α,ω-ständigen C-Atome eine möglichst hohe Elektrophilie aufweisen und keine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung bewirkt wird. Völlig unbefriedigende Ergebnisse waren für den Trifluormethanacetat- und Tosylrest zu verzeichnen. Die Trifluormethansulfonat-Gruppe erfüllt dagegen für sauerstoffhaltige Spezies die erwähnten Bedingungen.

Der Reaktionsablauf und die Ausbeuten der erhaltenen Produkte bei der Darstellung von Rhenacycloaliphaten sind in hohem Maße von der Art und Stabilität des eingesetzten Alkandiylbis(trifluormethansulfonats) abhängig. Um eine mögliche ß-Wasserstoffübertragung im ersten Reaktionsschritt zu unterbinden, wurde zunächst das in ß-Stellung durch zwei Methylgruppen substituierte Alkandiylbis(triflat) $(CH_3)_2C(CH_2Y)_2$ mit den Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ umgesetzt[117,118]:

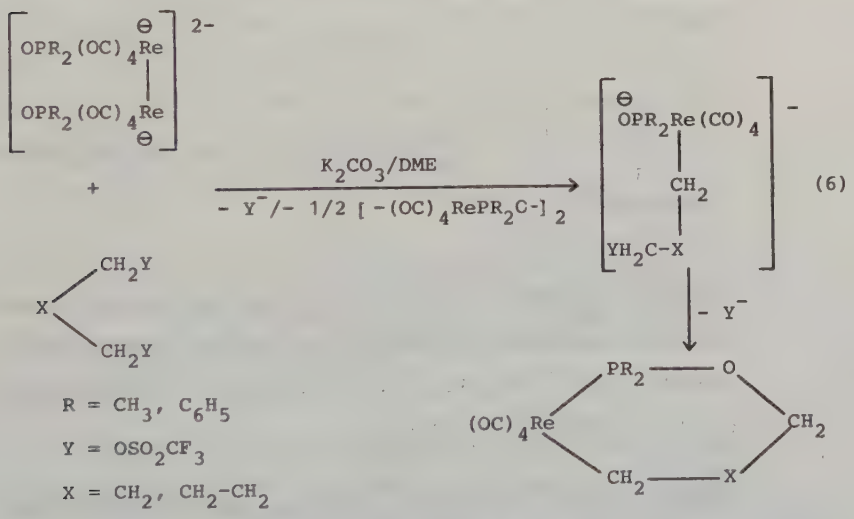


Die bei den Reaktionsbedingungen durch Zersetzung von thermisch labilem $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ in geringer Menge auftretende Trifluormethansulfonsäure[119] wird mit K_2CO_3 weitgehend neutralisiert (vgl. 2.1.2.). In einem ersten Reaktionsschritt greift eines der in α,ω-Position durch CF_3SO_3-Reste stabilisierten carbeniumartigen C-Atome elektrophil am Rhenium an. Die CO-Absorptionen des ionischen Zwischenproduktes (2062 m, 1969 sst, 1936 st) verändern sich dabei gegenüber denjenigen des zweikernigen Dianion kaum. Durch vorsichtige Temperaturerhöhung erfolgt ein weiterer elektrophiler Angriff des ω-ständigen carbeniumartigen C-Atoms am Phosphinitsauerstoff des Anions, wobei die Rhenacyclen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ entstehen. Eine Konsequenz der heterolytischen Spaltung ist die Bildung der bereits bekannten anorganischen sechsgliedrigen Heterocyclen $[-(OC)_4RePR_2O-]_2$[61] als Nebenprodukte.

Als weiteren Hinweis für den vorgeschlagenen Reaktionsablauf sehen wir das Verhalten von $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ gegenüber verdünnter Essigsäure an. Würde das Proton den Sauerstoff bevorzugen, so wären ausschließlich die dimeren Verbindungen $[(OC)_4RePR_2OH]_2$ zu erwarten. Tatsächlich erhält man jedoch die Hydridokomplexe $HRe((CO)_4PR_2OH$[120] und intermediär die oben erwähnten Sechsringe $[-(OC)_4RePR_2O-]_2$, deren Entstehung nur mit einem gegenüber dem Sauerstoff nucleophileren Zentrum am Rhenium erklärt werden kann.

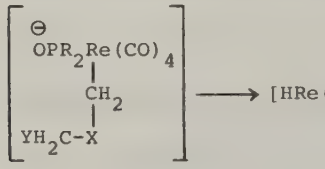
2.1.2. Darstellung und mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ ($X = CH_2$, $CH_2\text{-}CH_2$)

Die in 2.1.1. beschriebene Methode der heterolytischen Spaltung der Re-Re-Bindung in den dimeren Anionen $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ läßt sich auch auf die Umsetzung von $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ mit den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $X(CH_2Y)$ übertragen, die zu den sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloalkanen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ führt[121]:



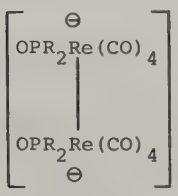
Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Reaktion bieten die in β-Stellung Wasserstoffatome enthaltenden Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $X(CH_2Y)_2$ in den offenkettigen Zwischenprodukten als Konkurrenzreaktion zum Ringschluß die Möglichkeit einer β-H-Übertragung zum Metall an mit der Konsequenz

einer beträchtlichen Verminderung der Ausbeute an Rhenacycloalkanen gegenüber den analogen Heterocyclen mit X = $C(CH_3)_2$:



$$\longrightarrow [HRe(CO)_4PR_2O]^- + CH_2=(X - H)CH_2Y \qquad (7)$$

Durch die thermische Labilität des in Gl. (7) auftretenden Allyltriflats[122] wird die Bildung der Anionen $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ begünstigt. Die dabei freiwerdenden Protonen greifen die Re-Re-Bindung in $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ unter Bildung von weiterem $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ und $[-(OC)_4RePR_2O-]_2$[61] elektrophil an:



$$\xrightarrow[- 1/2\ [-(OC)_4RePR_2O-]_2]{+\ H^+} [HRe(CO)_4PR_2O]^- \qquad (8)$$

Unter anschließender intermolekularer Hydridübertragung[119] führt die Reaktion von $X(CH_2Y)_2$ mit dem ionischen Hydrid $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ in relativ guten Ausbeuten zu den Hydridokomplexen $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$:

$$[HRe(CO)_4PR_2O]^- + X(CH_2Y)_2 \xrightarrow[- Y^-]{} HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_2Y \qquad (9)$$

$$\xrightarrow[- Y^-]{+\ H^-} HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$$

Mit CCl_4 läßt sich der Wasserstoff bekanntlich leicht durch Chlor austauschen:

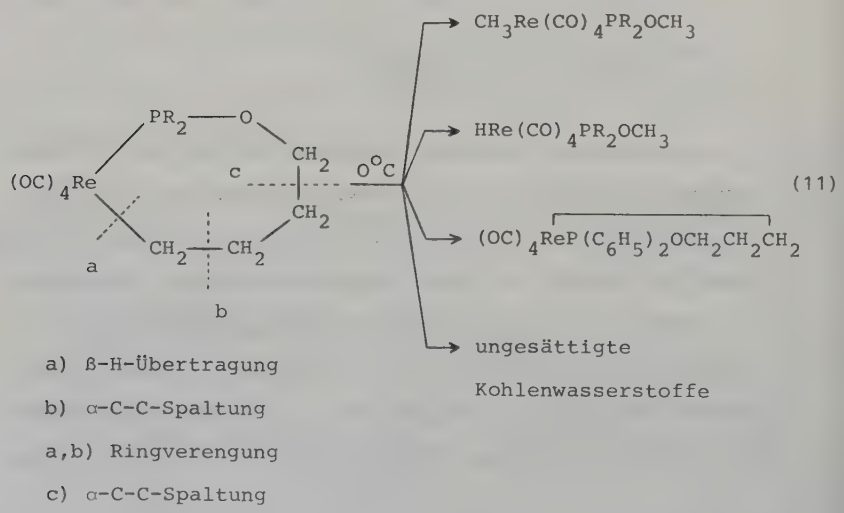
$$HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3 \xrightarrow[- CHCl_3]{+ CCl_4} ClRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3 \quad (10)$$

Bei der Spaltung der Re-Re-Bindung in $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ ist unter den für die Bildung der Rhenacycloalkane notwendigen Reaktionsbedingungen allgemein auch die thermische Zersetzung von Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) nicht auszuschließen. Bewiesen werden konnte dies am Beispiel der Umsetzung von $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$ mit $(H_3C)_2C(CH_2Y)_2$, bei dem eine β-H-Übertragung nicht möglich ist (vgl. 2.1.1.). Neben dem in relativ guter Ausbeute anfallenden Heterocyclus $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ entsteht in geringen Mengen auch der Hydridokomplex $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$.

2.1.3. Eigenschaften der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $X = CH_2, C(CH_3)_2, CH_2\text{-}CH_2$) und Grenzen ihrer Stabilität

Die farblosen, thermisch überraschend stabilen, im Hochvakuum destillier- ($R = CH_3$) bzw. sublimierbaren ($R = C_6H_5$) Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ lösen sich leicht in allen gängigen organischen Solventien. Die siebengliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ zersetzen sich allerdings schon unterhalb 0^oC rasch unter Bildung von $CH_3Re(CO)_4PR_2OCH_3$ (vgl. 1.3.), den Hydridokomplexen $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, verschiedenen ungesättigten Kohlen-

wasserstoffen und dem für R = C_6H_5 bei langsamem Zerfall entstehenden Sechsring $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ [Gl. (11)]. Dieser kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$[123] und besitzt, ebenso wie der isomorphe mangan-haltige Heterocyclus[113], eine verzerrte Sesselform (vgl. Abb. 6). Mit ca. 227 pm entspricht die Länge der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung etwa derjenigen im Pentacarbonyl(methyl)rhenium[124] und in $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (vgl. auch 2.4.). Wie die bei den tetraedrisch koordinierten Atomen auf 117°-121° aufgeweiteten Bindungswinkel innerhalb des Ringsystems zeigen, ist im Falle von Rhenacycloalkanen bereits ab sechs Atomen die Stabilitätsgrenze erreicht, während beim Mangan der siebengliedrige Heterocyclus noch zugänglich ist[115,116].



(11)

a) ß-H-Übertragung

b) α-C-C-Spaltung

a,b) Ringverengung

c) α-C-C-Spaltung

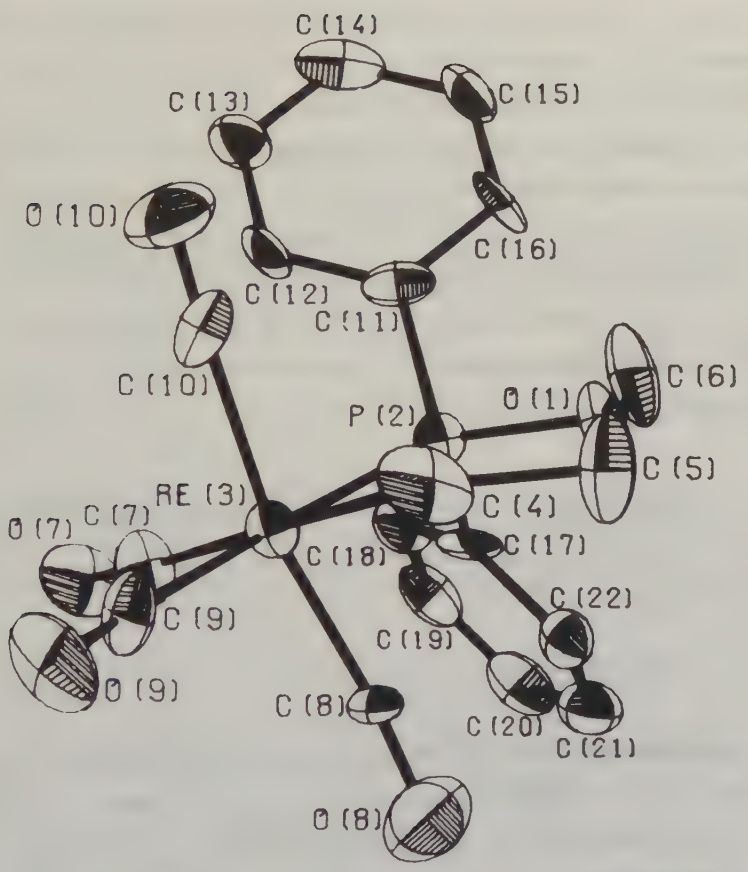


Abb. 6. ORTEP-Bild eines Moleküls $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$
Die Blickrichtung wurde von der ac-Ebene aus entlang der a-Achse um $+33^{\circ}$, entlang der c-Achse um $+60^{\circ}$ gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Neben einer β-H-Übertragung beobachtet man also auch eine Spaltung der α-C-C-Bindung. Solche in der Literatur schon bekannte Zerfallsreaktionen[71,72] werden damit erstmals auch an rheniumhaltigen Systemen beobachtet. Die Labilität des Rhenacycloheptan-Derivats dürfte u. a. auf Ringspannungseffekte zurückzuführen sein[125], zumal bei vergleichbaren Manganacycloalkanen abnehmende Stabilität mit zunehmendem Mn-C-C-Winkel festgestellt wird[116]. Es wird verständlich, daß entsprechende Versuche zur Darstellung von Rhenacyclooktanen erfolglos verliefen.

2.2. Spektroskopische Untersuchungen an den Rhenacycloalkanen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3$, C_6H_5)

2.2.1. Massenspektren

Die Massenspektren der sechsgliedrigen Heterocyclen weisen einheitliche Fragmentierungsschemata auf (vgl. Abbn. 7 und 8).

In den Spektren von $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ beobachtet man vom Molekülpeak ausgehend sukzessive Eliminierung der CO-Liganden und eines Methylrestes vom quartären C-Atom. Andere Verhältnisse liegen bei $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ vor, in denen die gesamte Kohlenstoff-Kette und die CO-Liganden sukzessive eliminiert werden. Die Metall-Phosphor-Bindungen werden erst dann gelöst, wenn alle CO-Reste abgespalten sind[104].

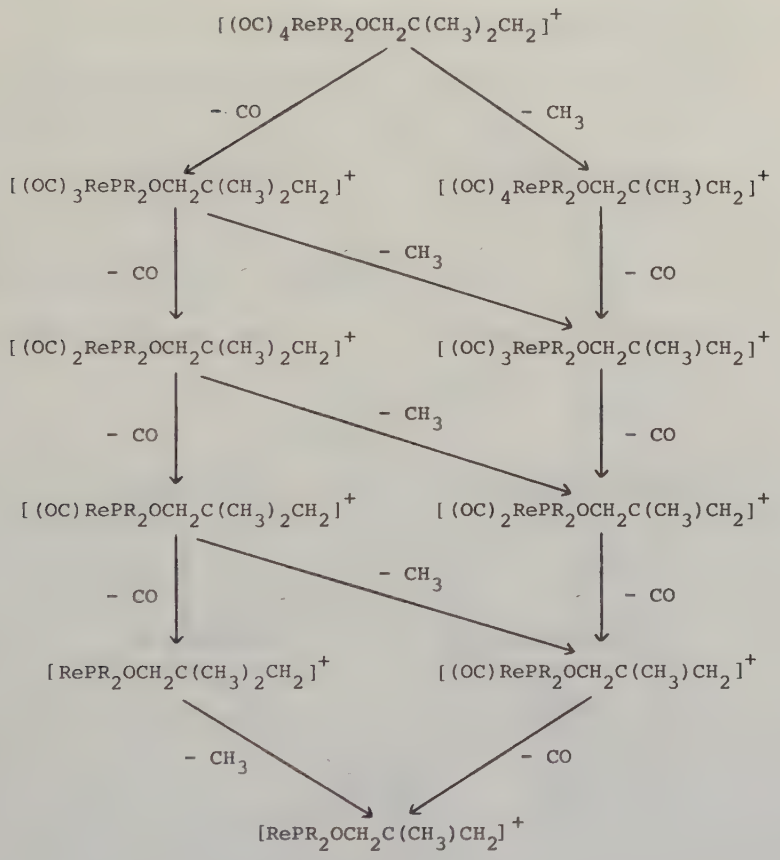


Abb. 7. Fragmentierungsschema der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5). Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV.

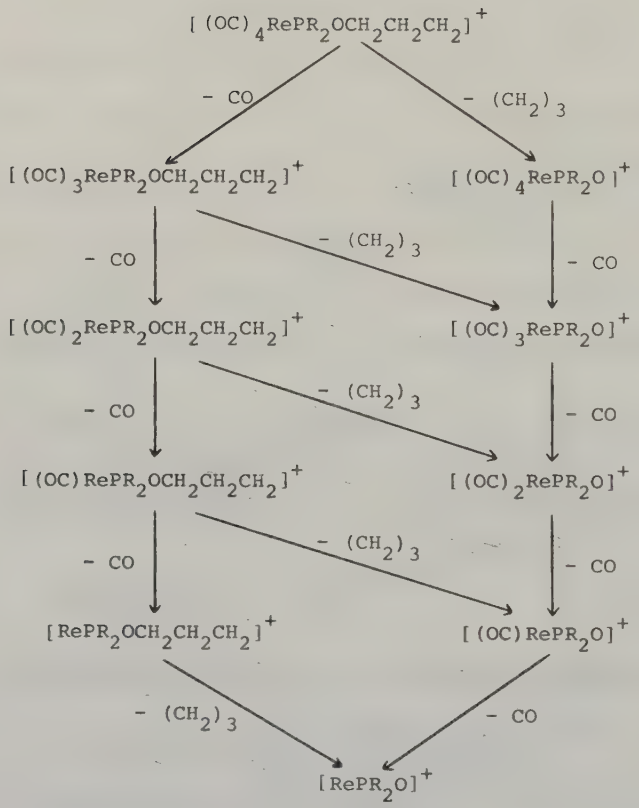


Abb. 8. Fragmentierungsschema der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5). Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV.

2.2.2. ^{1}H- und ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren sowie IR-Spektren

Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen begünstigen die Interpretation der ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 5). Durch Kopplung mit ^{31}P sind die ^{1}H-Signale der rhenium- und sauerstoffbenachbarten CH_2-Protonen in mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten sichtbare Dubletts (vgl. Abb. 9) für $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ bzw. Sextetts (für $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$)(vgl. Abb. 10) aufgespalten.

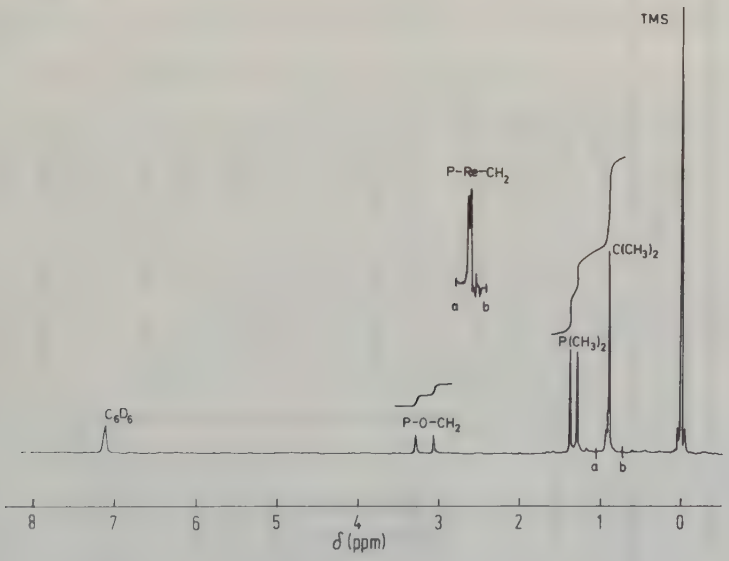


Abb. 9. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Tab. 5. ^{1}H-NMR-Spektren (in C_6D_6, int. Standard TMS) der Rhenacyclohexane

$(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$]

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)			Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	3.51	(d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 15.8 $^3J_{HH}$ = 4.9
	1.97	(m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_2$	
	1.29	(d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.1
	0.91	(t,d)	$PReC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 6.2 $^3J_{HP}$ = 4.1
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$	3.81	(d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 16.0 $^3J_{HH}$ = 4.6
	2.06	(m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_2$	
	1.10	(t,d)	$PReC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 6.4 $^3J_{HP}$ = 3.4
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	0.89	(s)	$C(C\underline{H}_3)_2$	
	0.92	(d)	$PReC\underline{H}_2$	$^3J_{HP}$ = 2.5
	1.34	(d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.1
	3.19	(d)	$POC\underline{H}_2$	$^3J_{HP}$ = 17.6
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	1.01	(s)	$C(C\underline{H}_3)_2$	
	1.04	(d)	$PReC\underline{H}_2$	$^3J_{HP}$ = 3.1
	3.51	(d)	$POC\underline{H}_2$	$^3J_{HP}$ = 17.3

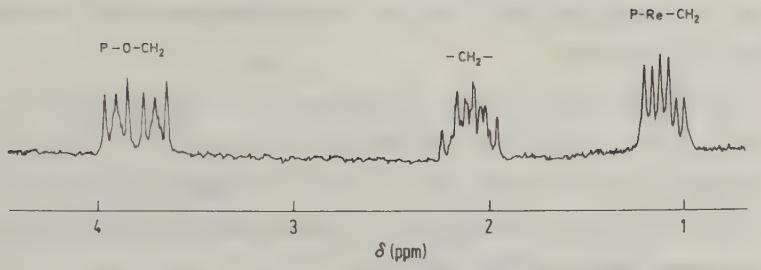


Abb. 10. Vergrößerter Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Die Signale der CH_3- bzw. C_6H_5-Gruppen am Phosphor sind vergleichbar mit denjenigen der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ (vgl. 1.4.2.)

Die $^{31}P-\{^{1}H\}$-Daten sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Daten (in ppm) der Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2-X-CH_2}$ (X = CH_2, $C(CH_3)_2$; in THF, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	109.9
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$	107.8
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	95.3
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	88.4

Die Signale sind gegenüber den Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ (vgl. Tab. 2) erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben.

Im 5μ-Bereich sind die IR-Spektren der Metallacyclen (vgl. Tab. 7 und Abb. 11) durch je vier scharfe Absorptionen gekennzeichnet, die für cis-ständige CO-Gruppen charakteristisch sind. Für das Vorliegen von P-O-C-Bindungen sprechen intensive Banden zwischen 1020 und 1040 cm^{-1} (vgl. Abb. 12).

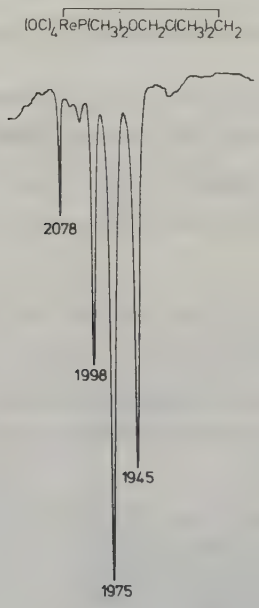


Abb. 11. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (in n-Hexan)

Tab. 7. ν(C-O) und ν_{as}(P-O-C) (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Rhenacycloaliphaten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$]

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	2078 m[a]	ν(C-O)
	1999 st	
	1981 sst	
	1943 sst	
	1024 m[b]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$	2081 m[a]	ν(C-O)
	2000 st	
	1983 sst	
	1946 sst	
	1021 m[c]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	2078 m[a]	ν(C-O)
	1998 st	
	1975 sst	
	1943 sst	
	1031 m[b]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	2082 m[a]	ν(C-O)
	2001 st	
	1984 sst	
	1943 sst	
	1025 m[c]	

a) in n-Hexan b) Film c) in KBr

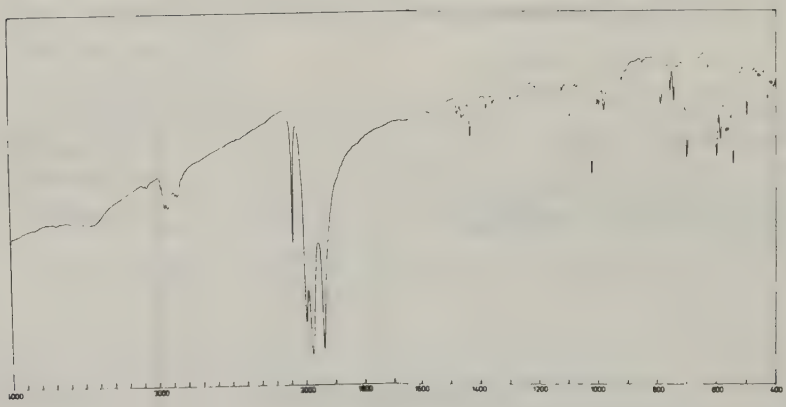


Abb. 12. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$
(4000-400 cm^{-1}, fest/KBr)

2.3. Eigenschaften von und spektroskopische Untersuchungen an den Hydridokomplexen $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ und $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ (R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2-CH_2) sowie deren Chloro-Derivate

Die bei der Bildung der sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloaliphaten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2-CH_2) anfallenden hydridischen Neben- bzw. Zerfallsprodukte (vgl. 2.1.2. und 2.1.3.), welche für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus von entscheidender Bedeutung sind, konnten säulenchromatographisch isoliert (vgl. exp. Teil, 5.3.1. und 6.), charakterisiert und durch Umsetzung mit CCl_4

in die entsprechenden Chloro-Derivate übergeführt werden.

Während sich die neutralen, farblosen, thermisch relativ stabilen, im Hochvakuum destillier- bzw. sublimierbaren Hydrido-Komplexe $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ und $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ in allen gängigen organischen Solventien gut lösen und zumeist als Öl anfallen, löst sich das Hydrido-Anion $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ nur in polaren Solventien, wie DME oder THF. Bei den Chloro-Derivaten handelt es sich um farblose, ebenfalls thermisch stabile, kristalline Substanzen, die für $R = CH_3$ gut, für $R = C_6H_5$ jedoch nur unter teilweiser Zersetzung im Hochvakuum sublimierbar sind. Sie lösen sich in allen polaren und unpolaren organischen Solventien.

2.3.1. Massen-, ^{1}H-NMR- und IR-Spektren

Vom Molekülpeak ausgehend beobachtet man zunächst vier CO-Abspaltungen. Bei den Chloro-Verbindungen liegt dabei das typische Drei-Linien-Muster durch Isotopen-Kombination von ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{185}Re und ^{187}Re vor.

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren werden die Hydrido- bzw. Chloro-Komplexe einwandfrei identifiziert. In Tab. 8 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengefaßt. Das Signal des Hydrid-Wasserstoffs erscheint bei sehr hohem Feld[95] und infolge ^{31}P-Kopplung als Dublett mit relativ großer Kopplungskonstante. Für die endständigen CH_3-Protonen werden Tripletts [bzw. ein Singulett für $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$] erhalten. Für die dem Sauerstoff benachbarten CH_2-Protonen wird ein Sextett (Dublett von Tripletts) erwartet. Durch die ähnlichen P-H- und C-H-Kopplungskonstanten findet man nähe-

rungsweise ein Pseudoquartett. Die Signale der CH_3- und C_6H_5-Protonen am Phosphor sowie der CH_3-Protonen am Sauerstoff sind in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit den in 1.4.2. beschriebenen Daten vergleichbar (vgl. Abbn. 13 und 14).

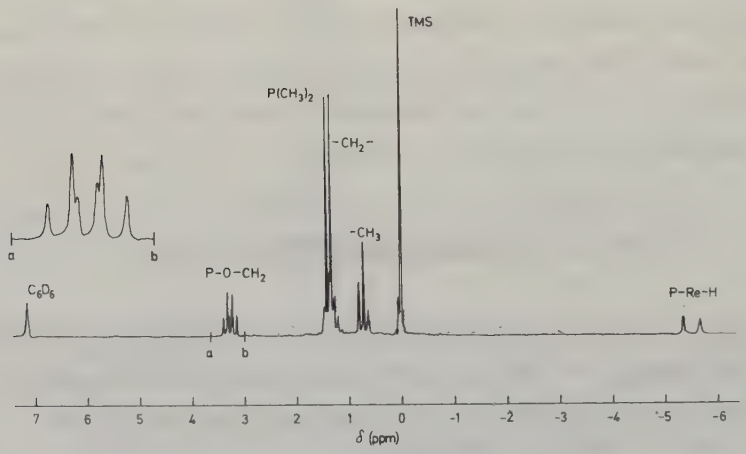


Abb. 13. ^{1}H-NMR-Spektrum von $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_3$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Im 5μ-Bereich treten stets vier starke Banden auf, welche C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung Γ = 3A' + A'' entsprechen (C_S-Pseudosymmetrie) (vgl. Abb. 15). Wie in der Literatur an vergleichbaren Systemen beschrieben, ist ν(M-H) im IR-Spektrum nicht erkennbar[126]. Die C-O-Absorptionen

Tab. 8. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz in den ^{1}H-NMR-Spektren der Hydrido-Komplexe $Na[HRe(CO)_4PR_2O]$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ (R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2-CH_2) und $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ sowie der entsprechenden Chloro-Derivate

Verbindung	Chemische Verschiebungen (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
$Na[HRe(CO)_4P(CH_3)_2O]$[a]	1.66 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8.3	
	-5.79 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 22.9	
$Na[HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2O]$[a]	-5.69 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 23.7	
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2$	3.26 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 6.5	$^3J_{HH}$ = 6.3
	1.38 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.2	
	1.36 (m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_3$		
	0.72 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 6.9	
	-5.54 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 26.0	
$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$	3.57 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 6.4	$^3J_{HH}$ = 6.4
	1.49 (m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_3$		
	0.77 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 7.6	
	-4.96 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 24.2	

Fortsetzung von Tab. 8.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	3.31 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP} = 6.8$ $^3J_{HH} = 6.6$
	1.34 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP} = 7.4$
	1.22 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_3$	
	0.78 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.6$
	-5.50 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP} = 25.8$
$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	3.64 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP} = 6.5$ $^3J_{HH} = 6.5$
	1.38 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_3$	
	0.76 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.5$
	-4.91 (d)	$PReH$	$^2J_{HP} = 22.9$
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$	3.03 (d)	$POC\underline{H}_2$	$^3J_{HP} = 6.8$
	1.40 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP} = 7.8$
	0.77 (s)	$C(C\underline{H}_3)_3$	
	-5.51 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP} = 22.1$

Fortsetzung von Tab. 8.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$HRe(CO)_4P(CH_3)_3OCH_3$	2.91 (d)	$POC\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 13.2
	1.38 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7.3
	-5.63 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 25.9
$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$	3.16 (d)	$POC\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 13.7
	-5.01 (d)	$PRe\underline{H}$	$^2J_{HP}$ = 23.9
$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_3$	3.17 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 6.7 $^3J_{HH}$ = 6.5
	1.44 (m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_3$	
	1.29 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8.0
	0.76 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 5.3
$ClRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$	3.57 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP}$ = 6.4 $^3J_{HH}$ = 6.4
	1.46 (m)	$CH_2C\underline{H}_2CH_3$	
	0.71 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH}$ = 7.6

Fortsetzung von Tab. 8.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	3.24 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP} = 6.6$ $^3J_{HH} = 6.5$
	1.38 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^3J_{HP} = 7.6$
	1.24 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_3$	
	0.74 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.5$
$ClRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	3.57 (d,t)	$POC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HP} = 6.3$ $^3J_{HH} = 6.1$
	1.42 (m)	$CH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_3$	
	0.71 (t)	$CH_2C\underline{H}_3$	$^3J_{HH} = 6.6$
$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$	2.92 (d)	$POC\underline{H}_2$	$^3J_{HP} = 6.1$
	1.40 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP} = 7.6$
	0.73 (s)	$C(C\underline{H}_3)_3$	

a) THF - d_8 ohne Zeichen) C_6D_6

der Chloro-Derivate sind gegenüber denjenigen der Hydrido-Komplexe in charakteristischer Weise nach höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 9) und mit den Banden der bekannten Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrRePR_2OH$[56] weitgehend identisch. Für das Vorliegen von P-O-C-Bindungen sprechen intensive Absorptionen zwischen 1020 und 1040 cm^{-1} (vgl. Abb. 16).

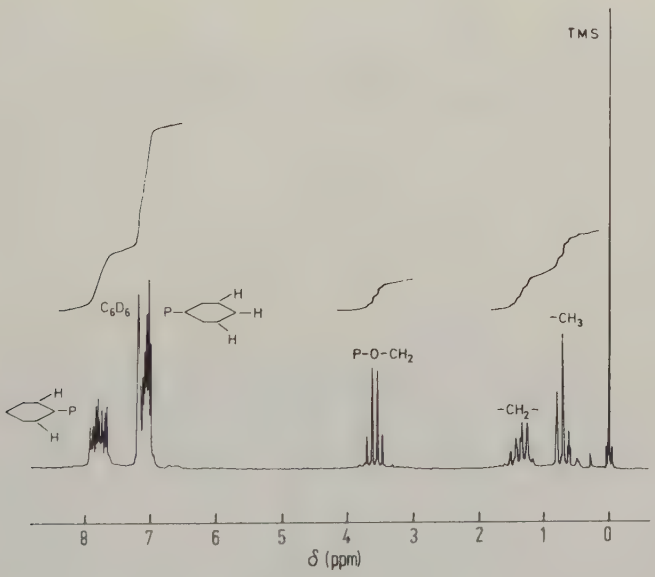


Abb. 14. ^{1}H-NMR-Spektrum von $ClRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$ in C_6D_6, int. Standard TMS)

Tab. 9. ν(C-O) und ν_{as}(P-O-C) in den IR-Spektren der Hydrido-Komplexe $Na[HRe(CO)_4PR_2O]$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ (R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2CH_2) und $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$

$Na[HReP(CH_3)_2O]$	$Na[HReP(C_6H_5)_2O]$	Zuordnung
2063 m[a)]	2065 m[a)]	ν(C-O)
1957 sst	1963 sst	
1932 st	1932 st	
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_3$	$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$	Zuordnung
2080 m[b)]	2086 m[b)]	ν(C-O)
2000 st	2001 st	
1980 sst	1984 sst	
1969 st-sst	1969 st-sst	
1034 m[c)]	1028 m[d)]	ν_{as}(P-O-C
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	Zuordnung
2083 m[b)]	2086 m[b)]	ν(C-O)
2000 st	2002 st	
1978 sst	1984 sst	
1968 st-sst	1970 st-sst	
1030 m[c)]	1029 m[d)]	ν_{as}(P-O-C
$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$	$HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$	Zuordnung
2084 m[b)]	2086 m[b)]	ν(C-O)
2000 st	2002 st	
1980 sst	1984 sst	
1968 st-sst	1969 st-sst	
1054 m[c)]	1040 m[c)]	ν_{as}(P-O-C

Fortsetzung von Tab. 9.

$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$	$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$	Zuordnung
2083 m[b]	2108 m[b]	ν(C-O)
2001 st	2025 st	
1984 sst	2005 sst	
1970 st-sst	1948 st-sst	
1023 m[c]	1017 m[d]	ν_{as}(P-O-C)
$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_3$	$ClRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$	Zuordnung
2111 m[b]	2110 m[b]	ν(C-O)
2025 st	2028 st	
2008 sst	2006 sst	
1949 st-sst	1950 st-sst	
1029 m[d]	1026 m[d]	ν_{as}(P-O-C)
$ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	$ClRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$	Zuordnung
2107 m[b]	2110 m[b]	ν(C-O)
2024 st	2028 st	
2004 sst	2008 sst	
1949 st-sst	1950 st-sst	
1026 m[d]	1024 m[d]	ν_{as}(P-O-C)

a) in DME b) in n-Hexan c) Film d) in KBr

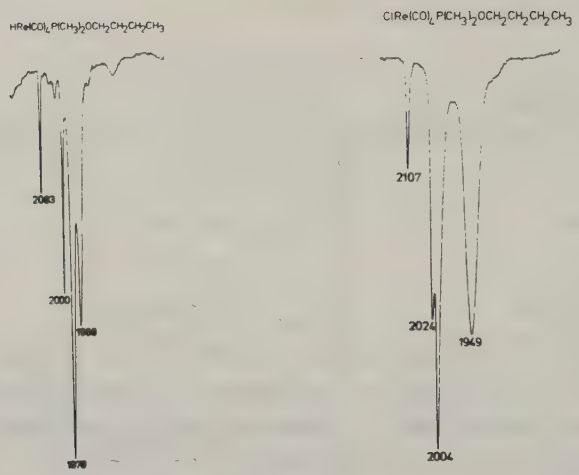


Abb. 15. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ und $ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ (in n-Hexan)

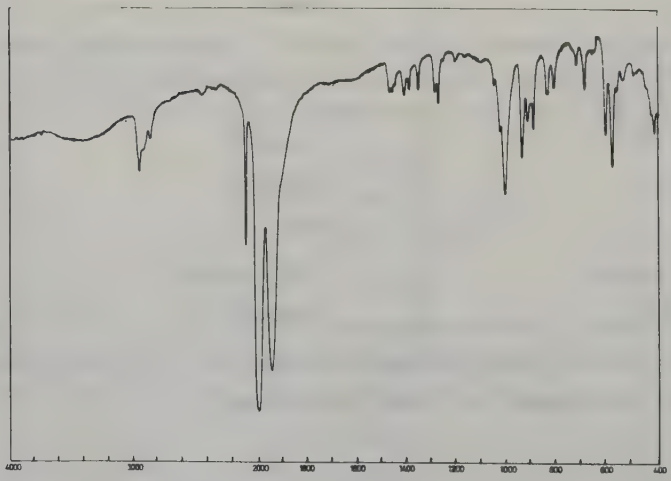


Abb. 16. IR-Spektrum von $ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ (4000 - 400 cm^{-1}, fest/KBr)

2.4. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Der Heterocyclus $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ besteht aus einem $Re(CO)_4$-Rest, an den eine $P(C_6H_5)_2O$-Gruppe gebunden ist (vgl. Abb. 17). Geschlossen wird der verzerrt sesselförmige Sechsring, welcher mit dem entsprechenden Manganacyclohexan isomorph ist[127], durch drei aliphatische C-Atome, von denen das mittlere C-Atom zwei Methylgruppen trägt. Von der durch die Atome O(1), P(2), C(4) und C(5) gebildeten besten Ebene ist C(6) 74 pm entfernt, während Rhenium mit 5 pm Abweichung noch fast in dieser Ebene liegt. Die Diederwinkel betragen 115,4° und 177,1°. Wie im Pentacarbonyl(methyl)rhenium (230,8 pm)[124] ist die Rhenium-Kohlenstoff-σ-Bindung mit 228,5 pm (vgl. Abb. 18 und Tab. 10) deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien (205 pm)[128]. Damit wird auch der gegenüber den anderen Re-CO-Gruppen geringere Re(3)-C(12)-Abstand zum trans-ständigen CO-Liganden verständlich. Ebenso wie die beiden zum Sechsring leicht abgewinkelten CO-Gruppen um zwei d_π-Orbitale konkurrieren, was zu schwächeren Rückbindungen führt, findet auch C(9) mit dem trans-ständigen Phosphor einen (schwachen) π-Akzeptor vor, so daß Re(3)-C(9), Re(3)-C(10) und Re(3)-C(11) einen größeren Abstand besitzen.

Die Deformation des Rhenium-Koordinationspolyeders entspricht den Erwartungen: die Winkel, an denen sich Phosphor mit den raumfüllenden Phenylresten und das näher am Rhenium befindliche Atom C(12) beteiligen, sind vergrößert, diejenigen mit C(4) dagegen deutlich verkleinert. Die Raumbeanspruchung des $Re(CO)_4$-Restes beeinflußt die Koordinationstetraeder seiner Nachbarn P(2) und C(4) dahingehend, daß die

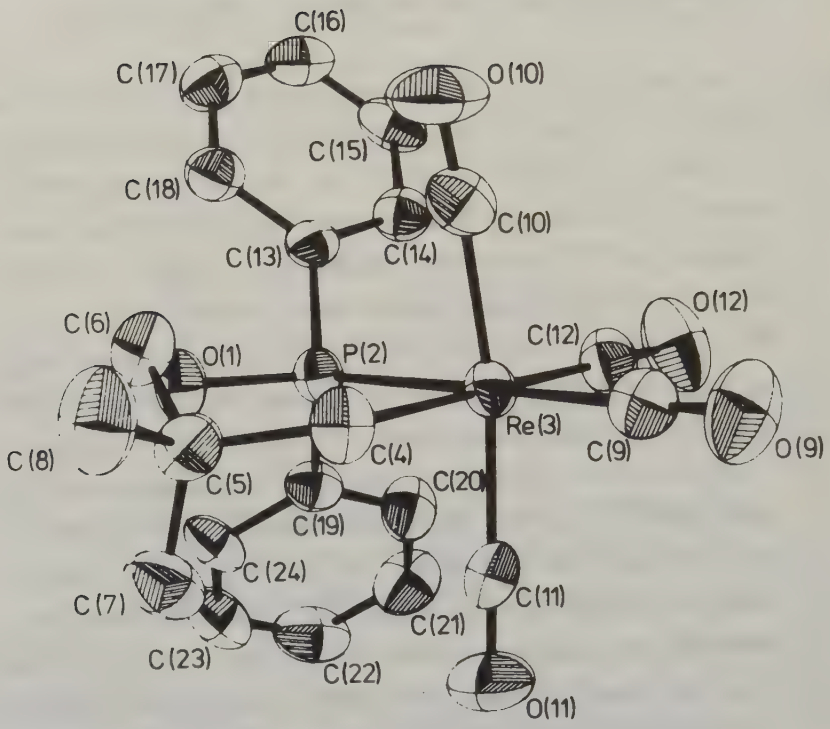


Abb. 17. ORTEP-Bild eines Moleküls $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$
Die Blickrichtung wurde von der ab-Ebene aus entlang der a- und b-Achse jeweils um $+17^{\circ}$ gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

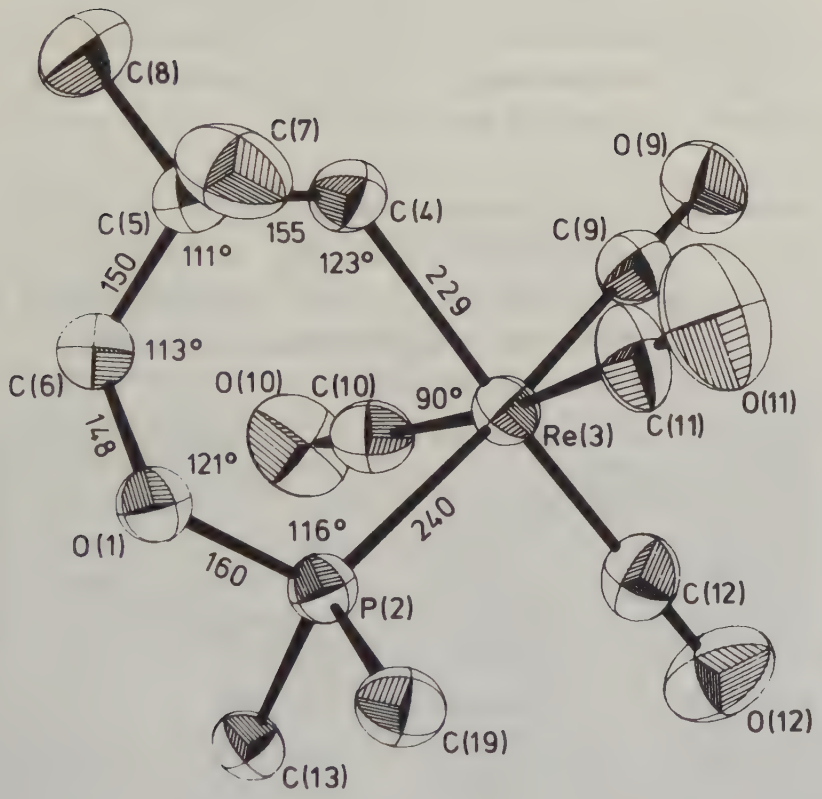


Abb. 18. ORTEP-Bild eines Moleküls $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ mit Bezeichnung der wichtigsten Bindungswinkel und -Abstände. Die Blickrichtung wurde von der ac-Ebene aus entlang der c-Achse um -16^{o} gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Winkel an C(6), bedingt durch die Abweichung aus der Ebene, und an C(5), verursacht durch den sterischen Effekt der beiden Methylgruppen, nur eine geringe Vergrößerung erfahren. Die übrigen Bindungslängen und Winkel besitzen die für diese Struktur zu erwartenden Werte [62,129,130].

Tab. 10. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 17; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

a) Abstände [pm]			
O(1)-P(2)	160,3(6)	Re(3)-C(12)	192,3(10)
O(1)-C(6)	147,3(12)	C(4)-C(5)	154,6(13)
P(2)-Re(3)	239,9(2)	C(5)-C(6)	150,4(11)
P(2)-C(13)	182,7(7)	C(5)-C(7)	151,0(14)
P(2)-C(19)	181,6(10)	C(5)-C(8)	152,6(16)
Re(3)-C(4)	228,5(9)	C(9)-O(9)	115,0(12)
Re(3)-C(9)	195,7(9)	C(10)-O(10)	112,7(12)
Re(3)-C(10)	199,3(10)	C(11)-O(11)	113,7(12)
Re(3)-C(11)	198,1(10)	C(12)-O(12)	116,3(13)

b) Winkel [Grad]			
P(2)-O(1)-C(6)	121,2(6)	P(2)-Re(3)-C(9)	176,2(3)
O(1)-P(2)-Re(3)	116,0(2)	P(2)-Re(3)-C(10)	86,9(3)
O(1)-P(2)-C(13)	102,7(3)	P(2)-Re(3)-C(11)	89,9(3)

Fortsetzung von Tab. 10.

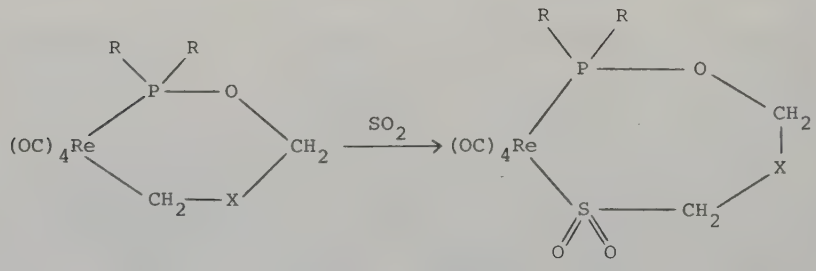
O(1)-P(2)-C(19)	100,2(4)	P(2)-Re(3)-C(12)	93,3(3)
C(13)-P(2)-C(19)	103,4(4)	C(4)-Re(3)-C(9)	86,4(4)
Re(3)-P(2)-C(13)	116,2(3)	C(4)-Re(3)-C(10)	84,6(4)
Re(3)-P(2)-C(19)	116,0(3)	C(4)-Re(3)-C(11)	86,6(4)
P(2)-Re(3)-C(4)	89,8(2)	C(4)-Re(3)-C(12)	176,9(4)
C(9)-Re(3)-C(10)	92,4(4)	C(4)-C(5)-C(8)	108,1(9)
C(9)-Re(3)-C(11)	90,3(4)	C(6)-C(5)-C(7)	111,3(8)
C(9)-Re(3)-C(12)	90,4(4)	C(6)-C(5)-C(8)	105,6(7)
C(10)-Re(3)-C(11)	170,6(4)	C(7)-C(5)-C(8)	109,3(9)
C(10)-Re(3)-C(12)	95,2(4)	O(1)-C(6)-C(5)	113,3(7)
C(11)-Re(3)-C(12)	93,8(4)	Re(3)-C(9)-O(9)	179,4(8)
Re(3)-C(4)-C(5)	123,2(6)	Re(3)-C(10)-O(10)	176,0(9)
C(4)-C(5)-C(6)	111,3(7)	Re(3)-C(11)-O(11)	177,6(10)
C(4)-C(5)-C(7)	111,0(7)	Re(3)-C(12)-O(12)	178,6(10)

3. Das Verhalten der Rhenium-Kohlenstoff-σ-Bindung in den Rhenacyclohexanen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] gegenüber Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid

3.1. Insertion von SO_2 in die Re-C-σ-Bindung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$

SO_2-Insertionen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindungen eignen sich in zahlreichen Fällen zur Synthese von Sulfinato-Komplexen[78]. Über den Mechanismus liegen umfangreiche Untersuchungen vor. In zusammenfassenden Artikeln wurde hierüber von Kitching und Fong[131], Wojcicki[79] und Lindner[77] berichtet.

Die Re-C-σ-Bindung in $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ erweist sich gegenüber flüssigem SO_2 als sehr reaktiv. Bereits bei -40°C wird analog den σ-Alkylkomplexen[132] SO_2 quantitativ eingeschoben:



(12)

R = CH_3, C_6H_5

X = CH_2, $C(CH_3)_2$

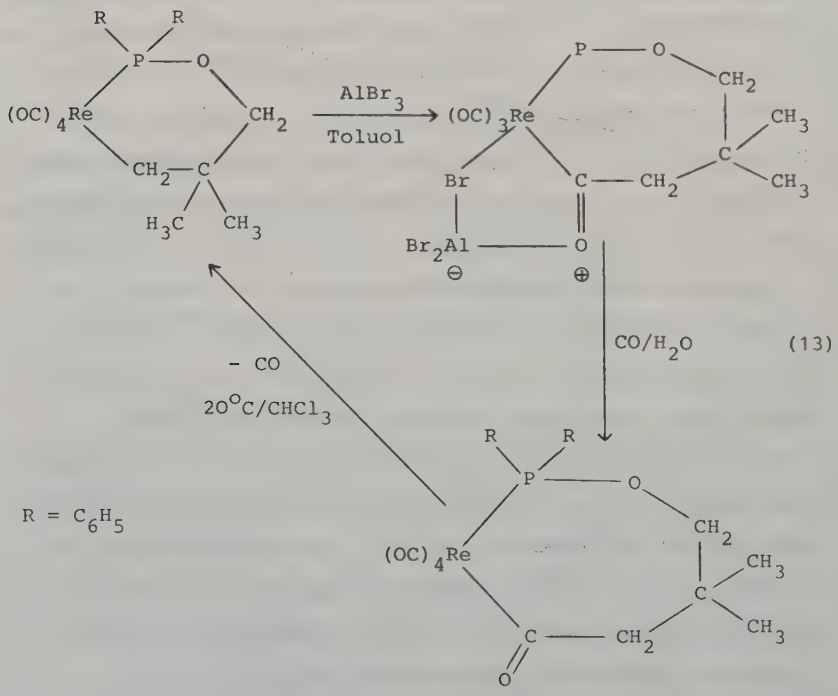
Die farblosen, ringerweiterten Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2SO_2}$ lösen sich nur in polareren organischen Solventien, wie chlorierten Kohlenwasserstoffen und zersetzen sich langsam schon bei Raumtemperatur.

3.2. Lewis-Säure unterstützte "Einschiebung" von CO in die Re-C-σ-Bindung des Rhenacyclohexans $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Insertionen von Kohlenmonoxid in Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Bindungen spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle[84,85,133,134] und sind bei den meisten d-Elementen bekannt[82,135]. Wahrscheinlich verlaufen alle derartigen Reaktionen über eine Alkylverschiebung[83]. Die CO-Insertion wird deshalb kinetisch von der Spaltung der M-C-σ-Bindung gesteuert. Die wandernde Gruppe verschiebt sich dabei im Prinzip um so leichter, je höher substituiert das metallgebundene C-Atom des Alkylrestes ist ($CH_3 < C_2H_5 < i\text{-}C_3H_7$)[136].

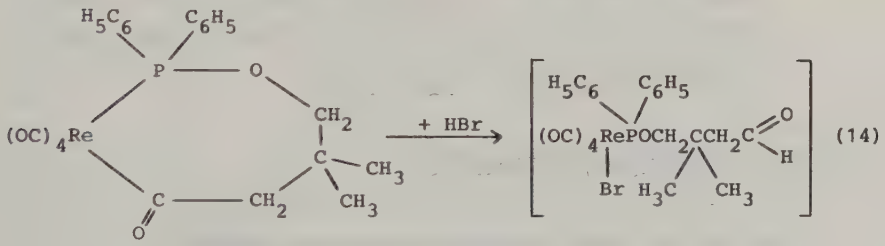
Bei Organorhenium-Carbonylverbindungen sind solche "CO-Einschiebungsreaktionen" bisher nicht gelungen[87]. Günstige Bedingungen hierfür ergaben sich durch die in 2.1.1. beschriebene Synthese des sechsgliedrigen Rhenacycloaliphaten $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$, bei dem, wie oben angegeben, eine erhöhte Wanderungstendenz der Alkylkette vorliegt. Dennoch gelingt die Insertion von CO in die Re-C-σ-Bindung bei Anwendung des an vielen d-Elementen gebräuchlichen Verfahrens unter hohem Druck selbst bis 100°C und 800 bar nicht. Aktiviert man jedoch metallkoordiniertes Kohlenoxid in

$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ mit einer Lewis-Säure wie $AlBr_3$[137], so erhält man in Toluol das farblose, extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Addukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$, welches drucklos bei 20°C CO aufnimmt und bei der anschließenden Hydrolyse unter Abspaltung des Aluminiumbromidrestes in das ringerweiterte farblose, thermisch labile Insertionsprodukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ übergeht. In Lösung spaltet sich bereits bei 20°C reversibel CO ab:



(13)

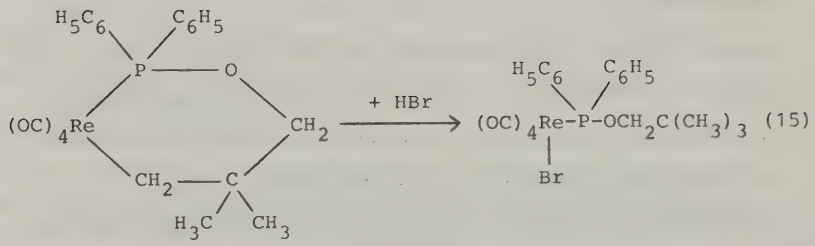
Bei dieser Reaktion handelt es sich um die erste "CO-Einschiebung" in eine Re-C-σ-Bindung. Im Vergleich zum entsprechenden Mangan-Derivat $(OC)_4\overline{MnP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ sind die Ausbeuten von $(OC)_4\overline{Re(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ beträchtlich vermindert. Dies kann mit einem Lewis-Säure unterstützten Angriff des bei der Hydrolyse von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}\cdot AlBr_3$ entstehenden HBr an der Metall-Acyl-Bindung unter Bildung bromierter Komplexe erklärt werden:



(14)

$$\xrightarrow[-\ BrCH_2C(CH_3)_2CH_2C(O)H]{+\ HBr} (OC)_4BrReP(C_6H_5)_2OH$$

Für das Vorliegen einer endständigen Aldehydfunktion im Reaktionsgemisch spricht eine Absorption im IR-Spektrum bei 1720 cm^{-1}. $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2OH$ wurde mit Hilfe eines Felddesorptionsspektrums nachgewiesen, in dem auch der M^+-Peak von $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_3$ gefunden wird. Dies läßt sich mit einem Angriff von HBr auf den durch CO-Verlust aus $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ gebildeten Heterocyclus $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ erklären:



(15)

3.3. Spektroskopische Untersuchungen an den Insertionsprodukten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] und $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ sowie an dem Addukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$

3.3.1. ^{1}H-NMR- und Massenspektren

Bei den nur wenig flüchtigen Insertionsprodukten $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ und $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ lassen sich die Molekülpeaks mit Hilfe von Felddesorptionsspektren nachweisen. Der Molekül- und die entsprechenden Fragmentierungspeaks im Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$ weisen ein typisches Fünflinienmuster durch Isotopenkombination von Brom (^{79}Br und ^{81}Br) und Rhenium (^{185}Re und ^{187}Re) auf.

In den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 11) von $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ sind die Signale der ursprünglich metall- und jetzt schwefelbenachbarten Methylenprotonen nach tiefem Feld verschoben. Dabei läßt sich eine außergewöhnliche Kopplung mit ^{31}P über vier Bindungen hinweg (H-C-S-Re-P) beobachten. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der restlichen Protonen entsprechen denjenigen der ursprünglichen Heterocyclen (vgl. Abb. 19).

Tab. 11. ^{1}H-NMR-Spektren (in C_6D_6, int. Standard TMS) der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ und $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [X = CH_2, $C(CH_3)_2$]

Verbindung	Chemische Verschiebungen (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)OCH_2CH_2CH_2SO_2}$	3.75 (d,t)	$POCH_2$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 15.4 $^3J_{HH}$ = 5.4
	3.11 (t,d)	$PReSCH_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 6.3 $^4J_{HP}$ = 1.3
	1.93 (m)	$CH_2CH_2CH_2$	
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$	0.94 (s)	$C(CH_3)_2$	
	2.87 (d)	$PReSCH_2$	$^4J_{HP}$ = 2.6
	3.51 (d)	$POCH_2$	$^3J_{HP}$ = 14.1
$(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$	0.99 (s)	$C(CH_3)_2$	
	3.05 (d)	$PReSCH_2$	$^4J_{HP}$ = 2.0
	3.81 (d)	$POCH_2$	$^3J_{HP}$ = 13.9

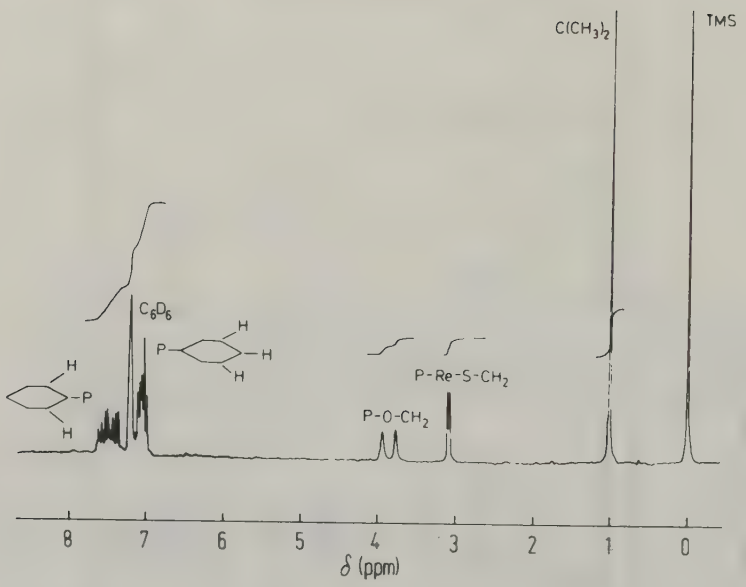


Abb. 19. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

3.3.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 12) von $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ und $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ sind im 5μ-Bereich durch je vier scharfe CO-Banden gekennzeichnet (vgl. Abb. 20), die gegenüber $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ (vgl. Tab. 7) erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben sind. Für das Vorliegen von POC-Bindungen sprechen Absorptionen zwischen 1020 und 1040 cm^{-1}.

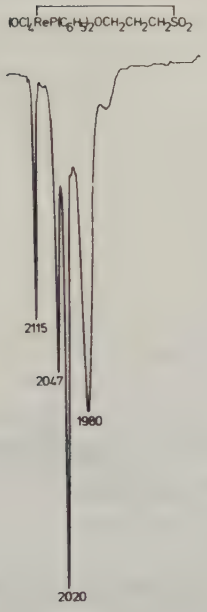


Abb. 20. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$

Das Addukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$ zeigt mit drei gut aufgelösten Maxima das typische Muster einer $Re(CO)_3$-Stufe. Zusätzlich tritt eine erheblich langwellig verschobene Bande auf, die auf ν_{as}(C-O-Al) hinweist. Die Existenz von ν(>C=O) in $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ belegt eine intensive Bande bei 1608 cm^{-1}. Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen in den Spektren von $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ liegen im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich (vgl. Abb. 21).

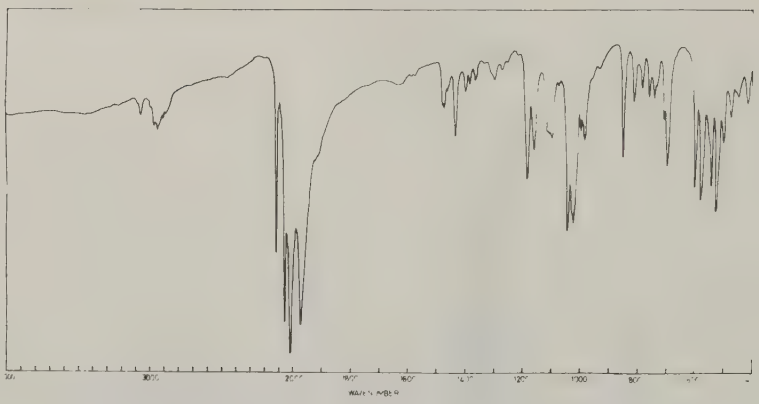


Abb. 21. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ (4000 - 400 cm^{-1}, fest/KBr)

Tab. 12. ν(C-O), ν(>C=O), $\nu_{as}(SO_2)$ und $\nu_s(SO_2)$ in den IR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [X = CH_2: R = C_6H_5; X = $C(CH_3)_2$: R = CH_3, C_6H_5], $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ und des Adduktes $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$	2111 m[a)]	ν(C-O)
	2043 m	
	2018 sst	
	1978 st	
	1154 m[b)]	$\nu_{as}(SO_2)$
	1043 m	$\nu_s(SO_2)$
	1036 m	ν_{as}(P-O-C)

Fortsetzung von Tabelle 12.

Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2$	2113 m-st[a]	ν(C-O)
	2046 st	
	2020 sst	
	1979 st	
	1161 m[b]	$\nu_{as}(SO_2)$
	1046 m	$\nu_s(SO_2)$
	1028 m	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2SO_2$	2115 m-st[a]	ν(C-O)
	2047 st	
	2020 sst	
	1980 st	
	1175 m[b]	$\nu_{as}(SO_2)$
	1044 m	$\nu_s(SO_2)$
	1024 m	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$	2111 m[c]	ν(C-O)
	2021 sch	
	2015 sst	
	1952 st	
	1608 m-st	ν(>C=O)
	1023 m[b]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2 \cdot AlBr_3$	2048 sst[d]	ν(C-O)
	1986 sst	
	1920 sst	
	1393 st	ν(C-O-Al)
	1022 m	ν_{as}(P-O-C)

a) in CCl_4 b) KBr c) in $CHCl_3$ d) in Toluol

4. Umsetzungen der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ ($R = CH_3$, C_6H_5) mit Monochloracetylchlorid

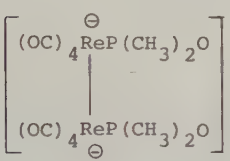
Durch die in 3.2. beschriebene $AlBr_3$-unterstützte Methode ist es erstmals gelungen, am Rhenium mit Hilfe einer "CO-Insertion" in die Re-C-σ-Bindung eine Acyl-Gruppe aufzubauen. Entsprechende Acyl-Funktionen an einem $LRe(CO)_4$-Rest sind bisher nicht bekannt. Dagegen stellt die Umsetzung von $Na[Re(CO)_5]$ mit Acetylchlorid schon seit längerer Zeit eine Möglichkeit für den Zugang von $CH_3(O)CRe(CO)_5$ dar[138,139], das sich durch CO-Verlust in Pentacarbonyl(methyl)rhenium überführen läßt.

Setzt man bifunktionelle Säurechloride wie $Cl(CH_2)_nCOCl$ mit den Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ um, so sollte über eine heterolytische Spaltung der Re-Re-Bindung in gleicher Weise ein Zugang zu Metallacyclen des Typs $(OC)_4\overline{RePR_2O(CH_2)_nCO}$ möglich sein (vgl. 2.1.)

Während die Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf $Na[M(CO)_5]$ (M = Mn, Re) für M = Mn problemlos zum entsprechenden $(CO)_5MnC(O)CH_2Cl$ führt, ist das analoge Rhenium-Derivat auf diesem Wege nicht zugänglich[140]. Wie im folgenden beschrieben, verläuft auch die Reaktion von $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ mit $ClCH_2COCl$ nicht direkt in die gewünschte Richtung einer kationischen Alkylierung zu Metallacycloalkanen.

Bei der Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$ entsteht in guten Ausbeuten der sauerstoffverknüpfte Zweikernkomplex $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OP(CH_3)_2(OC)_4ReH$,

welcher mit CCl_4 zum entsprechenden Chloro-Derivat übergeführt und als solches charakterisiert wurde. Die Bildung des P-O-P-überbrückten Zweikernkomplexes kann durch Dehydratisierung des Hydridokomplexes $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OH$ (vgl. 2.1.1. und 2.1.2.) erklärt werden [Gl. (16,17)]. Die für die Bildung des Hydridokomplexes verantwortlichen Protonen entstehen vermutlich durch HCl-Abspaltung aus $ClCH_2COCl$.



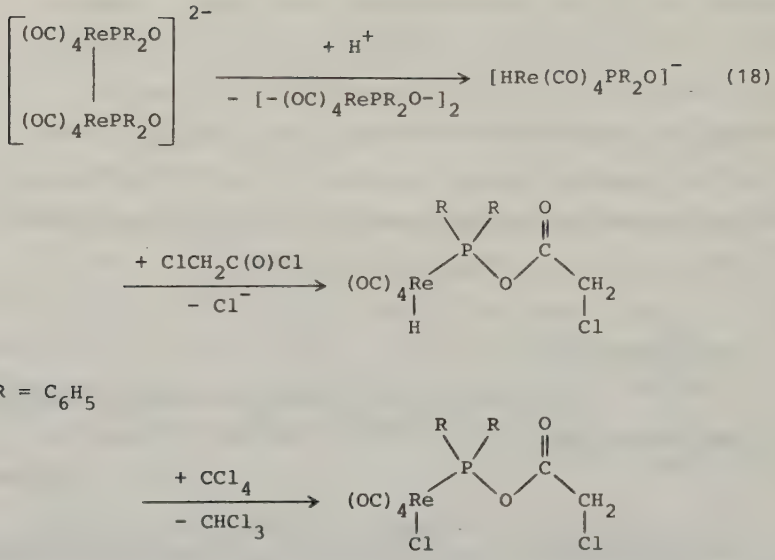
$$\xrightarrow[-\,[(OC)_4ReP(CH_3)_2O-]_2]{+\,2\,H^+} HRe(CO)_4P(CH_3)_2OH \qquad (16)$$

$$2\ HRe(CO)_4P(CH_3)_2OH \xrightarrow{-\,H_2O} HRe(CO)_4P(CH_3)_2OP(CH_3)_2(OC)_4ReH \qquad (17)$$

$$\xrightarrow[-\,CHCl_3]{+\,CCl_4} ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OP(CH_3)_2(OC)_4ReCl$$

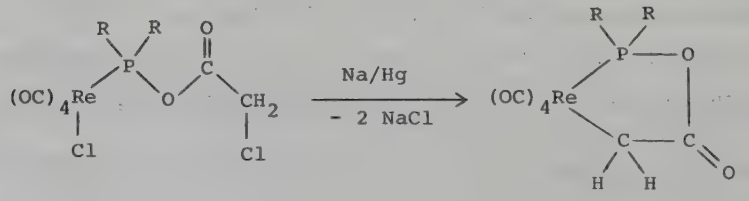
Die farblose, thermisch stabile, kristalline Verbindung $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ löst sich leicht in polareren Solventien und ist gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit relativ stabil. Einige charakteristische spektroskopische Daten sind in Tab. 13. zusammengefaßt.

Aus $ClCH_2COCl$ und $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$ wird in DME die Hydridoverbindung $HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ mit POC(O)C-Funktion isoliert. Mit CCl_4 läßt sie sich in das entsprechende Chloro-Derivat überführen und als solches identifizieren:



Der Reaktionsverlauf ist den in 2.1.1. und 2.1.2. beschriebenen Mechanismen an die Seite zu stellen. Die farblose, kristalline Chloro-Verbindung löst sich wenig in unpolaren, dagegen leicht in allen polareren organischen Solventien, wie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Läßt man auf in Toluol gelöstes $Cl(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ Natriumamalgam einwirken, so kann mit Hilfe eines Felddesorptions-Spektrums der extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Fünfring $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2}$ nachgewiesen werden[141]:



$R = C_6H_5$

Tab. 13. Einige wichtige ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopische Daten von $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ und $Cl(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$

Verbindung	$[(OC)_4ClReP(CH_3)_2]_2O$	$(OC)_4ClReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$
Chemische Verschiebung δ (ppm)	2.32 (t)	3.77 (d)
Kopplungskonstante J (Hz)	$^2J_{HP} + {}^6J_{HP} = 6.4$	$^4J_{HP} = 1.1$
ν(C-O)	2111 m	2118 m
	2029 st	2034 sch
	2013 sst	2026 sst
	1957 st	1949 st
ν(C=O)		1749 m
ν_{as}(P-O-P)	893 m	
ν_{as}(P-O-C)		924 m

4.1. Diskussion der Massen-, ^{1}H-NMR- und IR-Spektren (vgl. auch Tab. 13.)

Der dimere Aufbau von $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum. Eine sichere Identifizierung der charakteristischen Peaks gelingt insbesondere durch das

typische Isotopenmuster der Rhenium-Chlor-Einheiten. Liegen zwei Rhenium- und zwei Brom-Atome im Molekül vor, so resultieren aus der Isotopenkombination von ^{185}Re, ^{187}Re, ^{79}Br und ^{81}Br entsprechende Quintetts, die vom Molekülpeak ausgehend über acht CO-Abspaltungen hinweg zu beobachten sind. Das Zerfallsschema dieses Komplexes fügt sich in die bei vergleichbaren Verbindungen gefundenen Fragmentierungen[142] nahtlos ein. Der Molekülpeak der schwer flüchtigen Verbindung $(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OCOCH_2Cl$ erscheint mit Hilfe eines Felddesorptionsspektrums.

Das ^1H-NMR-Spektrum von $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ zeigt bei δ = 2.32 ein Pseudotriplett, in welches die Methylenprotonen durch Kopplung mit beiden ^{31}P-Kernen aufspalten. Es handelt sich um ein $X_6AA'X'_6$-Spinsystem[52,142,143]. Im ^1H-NMR-Spektrum von $Cl(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ ist das Signal der beiden Methylenprotonen durch eine bemerkenswerte Kopplung mit ^{31}P über vier Bindungen hinweg (H-C-C-O-P) aufgespalten.

Die IR-Spektren von $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ und $Cl(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ zeigen im 5μ-Bereich je vier intensive Absorptionen, welche auf vier cis-ständige terminale CO-Moleküle hinweisen. $\nu(\rangle C{=}O)$ in $Cl(OC)_4ReP(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ und $\nu_{as}(P\text{-}O\text{-}P)$ in $[Cl(OC)_4ReP(CH_3)_2]_2O$ erscheinen mit mittlerer Intensität in den zu erwartenden Bereichen[52,144].

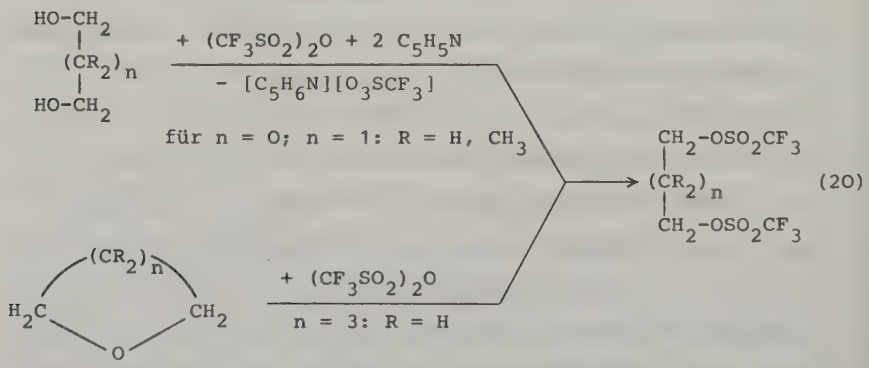
5. Darstellung und Eigenschaften von Ethan-, Propan- und Pentandiylbis(trifluormethansulfonat)

In Kapitel 2.1. dieser Arbeit wurde über einen neuen Zugang von Rhenacycloalkanen aus $Na_2[(OC)_4RePR_2O_2]$ und α,ω-disubstituierten Kohlenwasserstoffen berichtet. Dabei ist die Natur der Abgangsgruppe in den Alkanen von besonderer Bedeutung für den Ablauf der Reaktion. Sie muß so beschaffen sein, daß die α,ω-ständigen C-Atome eine möglichst hohe Elektrophilie aufweisen und die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung intakt bleibt[101,102]. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonat-Gruppe, deren solvolytische Eigenschaften hinlänglich bekannt sind[145-147], in hohem Maße erfüllt.

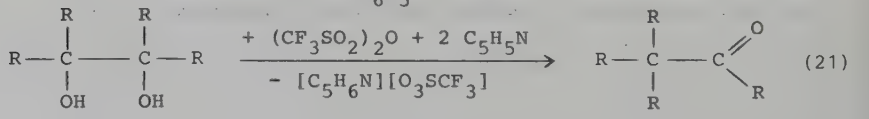
Die Umsetzung der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ mit den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $(R_2C)(CH_2OSO_2CF_3)_2$ ($R = H, CH_3$) und $(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$[122] führen zu den sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [$R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, $C(CH_3)_2$, CH_2CH_2] (vgl. 2.1. und 2.2.). Die entsprechenden Reaktionen mit $(H_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ ($n = 0, 3$) zu analogen Fünf- bzw. Achtringsystemen verliefen dagegen erfolglos. Es finden, vermutlich auf Grund von Ringspannungseffekten bzw. dem Erreichen des für β-H-Eliminierung günstigen M-C-C-H-Diederwinkels, Zersetzungsreaktionen zu ein- und zweikernigen Hydrido-Komplexen, wie $HRe(CO)_4PR_2OCH_2CH_3$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ und $(OC)_4Re(PR_2)(H)Re(CO)_4$ statt. Die hydridischen Zerfallsprodukte wurden IR- und massenspektrometrisch abgesichert, jedoch nicht näher untersucht. Als

generell ungeeignet erwiesen sich die Alkandiyl(bistriflate) für die Umsetzung mit schwefelhaltigen Anionen.

Im Zusammenhang mit den hier dargestellten Arbeiten über Rhenacycloaliphaten wird im folgenden über die erstmalige Synthese und Eigenschaften der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3; n = 3: R = H) berichtet, welche man durch Umsetzung der entsprechenden Alkandiole bzw. Pentamethylenoxid mit $(F_3CSO_2)_2O$ erhält[148]:



Läßt man $(F_3CSO_2)_2O$ in Gegenwart von Pyridin auch auf Tetraphenylethandiol einwirken, so erhält man nicht $[-C(C_6H_5)_2OSO_2CF_3]_2$, sondern fast quantitativ das nach einer Pinakol-Pinakolon-Umlagerung gebildete Keton $(C_6H_5)_3C\text{-}C(O)C_6H_5$:



Während bei den bisher bekannten Pinakol-Pinakolon-Umlagerungen eine protonenkatalysierte Dehydratisierung vorliegt[149], entsteht das Carbeniumion hier durch Abspaltung der $CF_3SO_3^-$-Gruppe.

Bei den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)$ (n = O, 3: R = H; n = 1: R = H, CH_3) handelt es sich um flüchtige, farblose Flüssigkeiten. Während $(H_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = O, 3) und $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ bei 0^oC relativ stabil sind, zersetzt sich $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ bei dieser Temperatur unter Violettfärbung. Der besonders leichte Zerfall läßt sich damit erklären, daß bei den α-CH_2-Protonen im Falle einer gauche-Konformation, zusätzlich zum -I-Effekt der $CF_3SO_3^-$-Gruppen, eine dipolare Wechselwirkung mit den Trifluormethansulfonatresten über den freien Raum vorliegt (vgl. Abb. 22a).

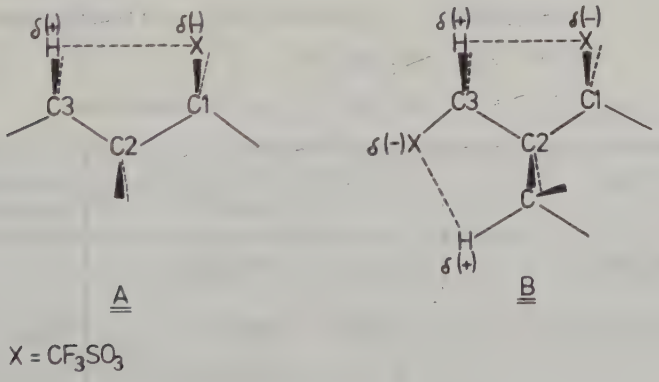


Abb. 22. Dipolare Wechselwirkungen in den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (a) und $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (b)

Prinzipiell ist eine solche Wechselwirkung auch bei $(CH_3)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ denkbar. Dessen deutlich erhöhte Stabilität gegenüber $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ kann auf eine Verringerung der H····X-Beziehung durch den Aufbau eines neuen Kontaktes zwischen CF_3SO_3 und den Methylprotonen sowie durch Konformationsänderung zurückgeführt werden[150] (vgl. Abb. 22b).

In den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 14) sind die Protonen der α-CH_2-Gruppen, bedingt durch den starken -I-Effekt des Trifluormethansulfonatrestes, erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben (vgl. Abb. 23). Charakteristisch für die IR-Spektren der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) sind vor allem fünf Banden mit sehr starker Intensität im Bereich von 1430 - 930 cm^{-1}, die den Gruppenschwingungen von CH_3 bzw. CH_2, SO_2, SOC und CF_3 zuzuordnen sind.

Tab. 14. ^{1}H-NMR-Spektren der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3; n = 3: R = H) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$(CH_2OSO_2CF_3)_2$	4.79 (s) $OC\underline{H}_2C\underline{H}_2O$	
$H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$	4.67 (t) $OC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 5.9
	2.03 (q) $CH_2C\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 5.9
$(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$	4.32 (s) $OC\underline{H}_2C(CH_3)_2$	
	1.14 (s) $C(C\underline{H}_3)_2$	
$(H_2C)_3(CH_2OSO_2CF_3)_2$	4.50 (t) $OC\underline{H}_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 5.9
	1.85 (m) $CH_2(C\underline{H}_2)_3CH_2$	

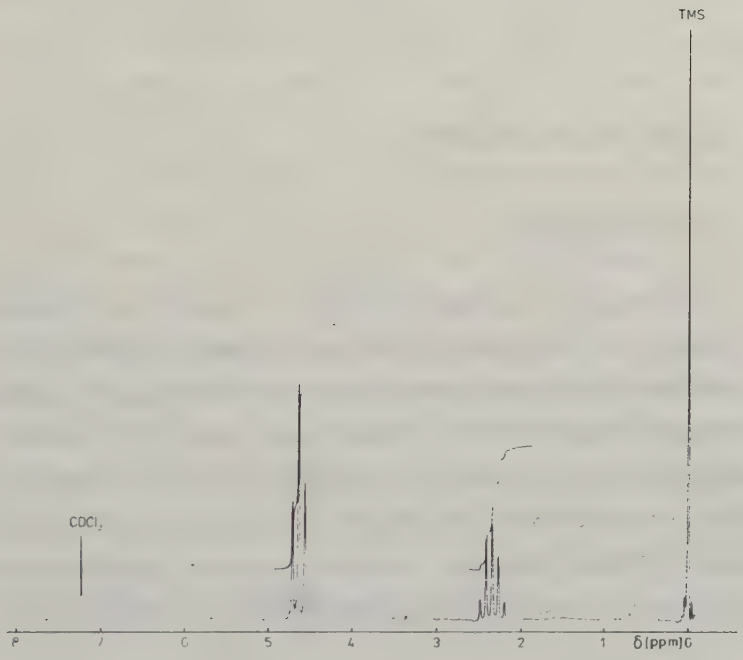


Abb. 23. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(H_2C)(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Die Darstellung der Metallacyclen erfolgte unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Cr(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet[151]. Alle anderen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten N_2-Atmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch destilliert) und N_2-gesättigt.

1.2. Darstellung des Ausgangsmaterials

Dirheniumdekacarbonyl wurde nach bekannter Hochdrucksynthese gewonnen[152]. Bromo(pentacarbonyl)rhenium erhält man durch Einwirkung von Br_2 auf in CCl_4 gelöstes $Re_2(CO)_{10}$ bei 60°C[153].

Dimethylphosphanoxid war ein Geschenk der Firma Hoechst/Frankfurt. Dimethylphosphansulfid ist durch Hydrolyse von Tetramethyldiphosphandisulfid mit NaOH zugänglich[154]. Diphenylphosphanoxid entsteht durch Luftoxidation von Diphenylphosphan in Isopropanol[155]. Durch Oxidation von $(C_6H_5)_2HP$ mit Schwefel in benzolischer Lösung läßt sich Diphenylphos-

phansulfid isolieren[156]. Die Einwirkung auf $P(C_6H_5)_3$ in flüssigem NH_3 und anschließende Hydrolyse liefert Diphenylphosphan[157]. Bei der Entschwefelung von $(CH_3)_2P(S)Cl$ durch $(n\text{-}C_4H_9)_3P$ entsteht Chlordimethylphosphan[158]. Dimethylaminodimethylphosphan, $(CH_3)_2N\text{-}P(CH_3)_2$, bildet sich aus $(CH_3)_2N\text{-}PCl_2$ durch Methylierung mit CH_3MgBr[159]. Die Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrRePR_2AH$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5) sind gemäß Lit.[160] zugänglich. Modifizierte Verfahren erhöhen die Ausbeute (vgl. Kap. 2.1.1. und 2.2.).

Die Dehydratisierung von CF_3SO_2OH mit Hilfe von P_4O_{10}[122] liefert Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Zur Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) dienten die Diole $HO(CH_2)_nOH$ (n = 2, 3) und $(HOCH_2)_2C(CH_3)_2$ bzw. Pentamethylenoxid. Letztere waren ein Geschenk der BASF Aktiengesellschaft.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, ermittelt. Zur Bestimmung der Schwefel- und Halogenwerte wird nach Schöniger[161] aufgeschlossen. Chlor und Brom titriert man mit Quecksilberperchlorat gegenüber Diphenylcarbazon[162], für die Schwefelbestimmung wurde als Titrationsmittel Bariumperchlorat (Indikator Thorin) verwendet[163]. Den Natriumgehalt erhält man flammphotometrisch.

Zur Bestimmung der Rheniumwerte wurden die Verbindungen nach Wurzschmitt in der Parrbombe[164] mit Na_2O_2 in Ethylenglykol aufgeschlossen[165]. Die Fällung von Rhenium erfolgt

gravimetrisch mit $[(C_6H_5)_4As]Cl$ als $[(C_6H_5)_4As][ReO_4]$[166].

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Die ^1H-NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer, Modell WP 80, der Firma Bruker bei einer Frequenz von 80 MHz und Tetramethylsilan als internem Standard vermessen. Zur Aufnahme der ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren diente neben dem oben erwähnten Gerät (Meßfrequenz 32.39 MHz) ein Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell HFX-90 Meßfrequenz 36.431 MHz; externer Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O.

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit dem Spektrometer Varian MAT 711 A(Elektronenenergie 70 eV); die Molmassebestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer und einem Fourier-Transform-Spektrometer der Firma Bruker, Modell IFS 113 c, erhalten.

Für die Leitfähigkeitsmessungen diente ein Universal-Digitalmeter DIGI 610 der Firma WTW, Weilheim.

2. Darstellung der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$ und $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2SH$

2.1. Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphan)rhenium

2.1.1. Durch Hydrolyse von $(OC)_4BrReP(CH_3)_2N(CH_3)_2$: 2124 mg (5.23 mmol) $BrRe(CO)_5$ werden in 100 ml n-Heptan aufgeschlämmt und mit einem 5proz. Überschuß an $(CH_3)_2P\text{-}N(CH_3)_2$ (583.0 mg, 5.50 mmol) versetzt. Bei 70°C wird etwa 4 h gerührt, das Reaktionsende erkennt man IR-spektroskopisch. Nach dem Abkühlen wird filtriert (D4) und das Solvens im Vakuum entfernt. Den Rückstand nimmt man in Ether auf und versetzt ihn mit einigen Tropfen verdünnter, wäßriger HCl im Überschuß. Nach 30 min Rühren zieht man das Solvens im Vakuum ab. Der Rückstand wird sublimiert (60°C, 1.3×10^{-5} bar), wobei 1527 mg (64%) der farblosen, wachsartigen Verbindung $(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$ anfallen. IR (cm^{-1}): ν(C-O) (n-Hexan): 2111 m, 2028 st, 2010 sst, 1955 st-sst. [Lit.[56] 2109, 2027, 2010, 1954]. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 1.32 (d, J = 7.8 Hz; $P(CH_3)_2$; 5.98 (s, P-OH). [Lit.[56] ($CDCl_3$): 2.05 (7.8); 5.78].

$C_6H_7BrO_5PRe$ (456.1).

Ber. C 15.79 H 1.53 Br 17.52

Gef. C 15.66 H 1.69 Br 17.39

Molmasse 458 (massenspektrometr. bez. auf ^{81}Br und ^{187}Re).

2.1.2. Durch Hydrolyse von $(OC)_4BrReP(CH_3)_2Cl$. 1689 mg (4.16 mmol) $BrRe(CO)_5$ und äquimolare Mengen von $(CH_3)_2PCl$ (401.0 mg, 4.16 mmol) werden in toluolischer Lösung im

Einschlußrohr 20 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in THF aufgenommen und mit überschüssiger verdünnter, wäßriger NH_3-Lösung (2 ml) hydrolysiert. Man rührt 15 min und zieht das Solvens im Vakuum ab. Der Rückstand wird sublimiert, wobei 702 mg (37%) $(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$ anfallen. IR (cm^{-1}): ν(C-O) (n-Hexan): 2111 m, 2028 st, 2010 sst, 1955 st-sst. [Lit.[56] 2109, 2027, 2010, 1954]. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 1.32 (d, J = 7.8 Hz; $P(CH_3)_2$); 5.98 (s, P-OH). [Lit.[56] ($CDCl_3$): 2.05 (7.8); 5.78].

$C_6H_7BrO_5PRe$ (456.1)

Ber. C 15.79 H 1.53 Br 17.52

Gef. C 16.03 H 1.81 Br 17.83

Molmasse 458 (massenspektrometr. bez. auf ^{81}Br und ^{187}Re).

2.2. Bromo(tetracarbonyl)(mercaptodiphenylphosphan)rhenium

3111 mg (7.66 mmol) $BrRe(CO)_5$ und 1753 mg (8.04 mmol) $(C_6H_5)_2HPS$ läßt man in n-Heptan etwa 4 h bei 90°C reagieren. Das Ende der Reaktion wird IR-spektroskopisch ermittelt. Nach dem Abkühlen wird filtriert (D4). Aus der eingeengten Lösung werden 3288 mg (72%) $(OC_4)BrReP(C_6H_5)_2SH$ durch fraktionierte Kristallisation erhalten. IR (cm^{-1}): ν(C-O) (n-Hexan): 2113 m, 2025 st-sst, 2019 sst, 1954 st-sst. [Lit.[56]: 2112, 2025, 2018, 1954].

$C_{16}H_{11}BrO_4PReS$ (596.1)

Ber. C 32.21 H 1.84 Br 13.40 S 5.37

Gef. C 32.49 H 1.85 Br 13.59 S 5.36

Molmasse 598 (massenspektrometr. bez. auf ^{81}Br und ^{187}Re).

3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5)

Zu einem zweifachen Überschuß von 0,5proz. Natriumamalgam gibt man eine Lösung von ca. 1-3 mmol $(OC)_4BrRePR_2AH$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME). Nach Beendigung der Gasentwicklung und NaBr-Abscheidung wird noch 30 min bei 20°C gerührt. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach dem Filtrieren (D4) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die entsprechenden Natriumsalze. Zur Entfernung von Kristallsolvens erwärmt man 1-2 h auf 60°C im Hochvakuum.

3.1. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylphosphinito)rhenat(0)(Re-Re)]. Einwaage 1232 mg (2.70 mmol) $(OC)_4BrReP(CH_3)_2OH$ und 50 g 0,5proz. Natriumamalgam. Ausbeute 989 mg (92%); Zers.-P. 196°C. Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 1592 $l \cdot mol^{-1}$; μ = 3.03 $cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 742 (M^+ - 2 CO), 719 (M^+ - 2 CO - Na), bez. auf ^{187}Re).

$C_{12}H_{12}Na_2O_{10}P_2Re_2$ (796,4)

Ber.	C 18.08	H 1.52	Na 5.78	Re 46.76
Gef.	C 18.01	H 1.68	Na 5.70	Re 46.98

Molmasse 825 (osmometr. in THF).

3.2. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylphosphinito)rhenat(0)(Re-Re)]. Einwaage 1341 mg (2.31 mmol) $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2OH$ und 43 g 0.5proz. Natriumamalgam. Ausbeute 1175 mg (97%); Zers.-P. 198°C. Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 1451 $l \cdot mol^{-1}$; μ = 4.70 $cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

MS (Felddesorption, 8 KV): m/e = 990 (M^+ - 2 CO), 967 (M^+ - 2 CO - Na), bez. auf ^{187}Re.

$C_{32}H_{20}Na_2O_{10}P_2Re_2$ (1044.4)

Ber. C 36.78 H 1.92 Na 4.41 Re 35.67

Gef. C 36.44 H 2.24 Na 4.58 Re 35.12

Molmasse 946 (osmometr. in THF).

3.3. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)-rhenat(0) (Re-Re)]. Einwaage 509.9 mg (1.08 mmol) $(OC)_4BrReP(CH_3)_2SH$ und 20 g 0,5proz. Natriumamalgam. Zers.P. 154°C. Ausbeute 370 mg (83%). Leitfähigkeit (THF, 20°C): $V = 1862\ l \cdot mol^{-1}$; $\mu = 4.18\ cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{12}H_{12}Na_2O_8P_2Re_2S_2$ (828.4)

Ber. C 17.38 H 1.45 Na 5.55 Re 44.96 S 7.73

Gef. C 17.59 H 2.16 Na 5.69 Re 44.34 S 7.91

Molmasse 855 (osmometr. in THF).

3.4. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylthiophosphinito)-rhenat(0) (Re-Re)].Einwaage 584.1 mg (0.98 mmol) $(OC)_4BrReP(C_6H_5)_2SH$ und 18 g 0.5proz. Natriumamalgam. Zers.-P. 161°C. Ausbeute 453 mg (86%). Leitfähigkeit (THF, 20°C): $V = 1751\ l \cdot mol^{-1}$; $\mu = 6.93\ cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{32}H_{20}Na_2O_8P_2Re_2S_2$ (1076.4)

Ber. C 35.68 H 1.86 Na 4.27 Re 34.60 S 5.95

Gef. C 35.62 H 2.09 Na 4.11 Re 34.28 S 6.19

Molmasse 1054 (osmometr. in THF).

4. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O, S; R = CH_3, C_6H_5)

Zu einem fünffachen Überschuß von ca. 1proz. Natriumamalgam und $(CH_3O)_2SO_2$ in 10 ml DME tropft man bei -10°C (R = CH_3), bzw. 20°C (R = C_6H_5) eine Lösung von ca. 1 mmol $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$, in 50 ml DME. Anschließend erwärmt man 6 h auf 50°C (R = CH_3) bzw. 85°C (R = C_6H_5). Die Lösung wird von überschüssigem Natriumamalgam und unlöslichen Bestandteilen abgetrennt (D4), das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 10 ml n-Hexan extrahiert. Aus der n-Hexan-Phase werden die Methylkomplexe $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ säulenchromatographisch behandelt (L = 0.15 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexan). Abschließende Reinigung erfolgt durch Destillation (R = CH_3) bzw. durch Umkristallisation aus n-Hexan (R = C_6H_6).

4.1. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydimethylphosphan)rhenium.

Einwaage 828.3 mg (1.04 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 25 g 1proz. Natriumamalgam und 1260 mg (10 mmol) $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 101 mg (12%).

$C_8H_{12}O_5PRe$ (405.2)

Ber. C 23.69 H 2.96 Re 45.95

Gef. C 24.32 H 2.72 Re 45.68

Molmasse 406 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

4.2. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydiphenylphosphan)rhenium. Einwaage 1337 mg (1.28 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 30 g 1proz. Natriumamalgam und 1610 mg (12.8 mmol) $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 284 mg (21%). Schmp. 79°C (aus n-Hexan).

$C_{18}H_{16}O_5PRe$ (529.2)

Ber. C 40.82 H 3.02 Re 35.19

Gef. C 41.19 H 3.26 Re 35.64

Molmasse 530 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

4.3. Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan)-rhenium. Einwaage 845.0 mg (1.02 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2S]_2$, 25 g 1proz. Natriumamalgam und 1285 mg (10.2 mmol) $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 70 mg (8%).

$C_8H_{12}O_4PReS$ (421.2)

Ber. C 22.79 H 2.85 S 7.59

Gef. C 22.56 H 2.57 S 7.03

Molmasse 422 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

4.4. Tetracarbonyl(methyl)(methylmercaptodiphenylphosphan)-rhenium. Einwaage 1119 mg (1.04 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2S]_2$, 25 g 1proz. Natriumamalgam und 1310 mg (10.4 mmol) $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 193 mg (17%). Schmp. 67°C (aus n-Hexan).

$C_{18}H_{16}O_4PReS$ (545.2)

Ber. C 39.62 H 2.93 Re 34.15 S 5.87

Gef. C 40.24 H 3.18 Re 34.41 S 5.49

Molmasse 546 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5. Synthesen der sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloaliphaten $(OC)_4RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, $C(CH_3)_2$, $CH_2\text{-}CH_2$)

5.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Die für die Darstellung der Heterocyclen notwendigen dimeren Dianionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ erhält man durch Reduktion von $(OC)_4BrRePR_2OH$ gemäß 3.1. bzw. 3.2. $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ entsteht durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von ca. 1.23 mmol $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME) in eine solche von ca. 1.10 mmol $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 2 mmol K_2CO_3 in 20 ml DME bei -10° ($R = CH_3$) bzw. $20^{\circ}C$ ($R = C_6H_5$). Anschließend erwärmt man 10 h auf 60° ($R = CH_3$) bzw. $84^{\circ}C$ ($R = C_6H_5$). Nach Filtration (D4) werden die Rhenacycloalkane säulenchromatographisch gereinigt (L = 0.3 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexan). Abschließende Reinigung erfolgt durch Sublimation ($R = CH_3$: $20^{\circ}C$, 1.3×10^{-5} bar) bzw. Umkristallisation aus n-Hexan ($R = C_6H_5$).

5.1.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan. Einwaage 1043 mg (1.31 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 434.2 mg (1.18 mmol) $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 70 mg (12%). Schmp. $8^{\circ}C$ (nach Sublimation).

$C_{11}H_{16}O_5PRe$ (445.2)

Ber. C 29.64 H 3.59 Re 41.82

Gef. C 29.78 H 3.57 Re 41.96

Molmasse 446 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.1.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan. Einwaage 1285 mg (1.23 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 405 mg (1.10 mmol) $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 189 mg (27%). Schmp. 117°C (aus n-Heptan).

$C_{21}H_{20}O_5PRe$ (569.2)

Ber. C 44.27 H 3.51 Re 32.72

Gef. C 44.09 H 3.46 Re 32.31

Molmasse 570 (massenspektroskop. bez. auf ^{187}Re).

5.2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacyclohexane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, C_6H_5)

Die für die Darstellung der Heterocyclen notwendigen dimeren Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ erhält man durch Reduktion von $(OC)_4BrRePR_2OH$ gemäß 3.1. bzw. 3.2. Eine Lösung von ca. 1.10 mmol $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME) tropft man bei -10°C (R = CH_3) bzw. 20°C (R = C_6H_5) zu einer solchen aus 1.0 mmol $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 2 mmol K_2CO_3 in 20 ml DME. Anschließend erwärmt man 7 h auf 50° (R = CH_3) bzw. 70°C (R = C_6H_5). Nach Filtration (D4) wird das Solvens im Hochvakuum entfernt. Die Rhenacyclen (1. Fraktion) und Hydridokomplexe (2. Fraktion) werden säulenchromatographisch getrennt (L = 0.3 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexan).

Abschließende Reinigung der Metallacyclen erfolgt durch Destillation (R = CH_3, 20°C, 1.3 x 10^{-5} bar) bzw. Umkristallisation aus n-Hexan (R = C_6H_5).

5.2.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan. Einwaage 860.1 mg (1.08 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 329.8 mg (0.97 mmol) $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 36 mg (8%). Schmp. 9°C (aus n-Hexan).

$C_9H_{12}O_5PRe$ (417.2)

Ber. C 25.88 H 2.88 Re 44.63

Gef. C 25.71 H 2.76 Re 44.39

Molmasse 418 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.2.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan. Einwaage 1223 mg (1.17 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 360.4 mg (1.06 mmol) $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 89 mg (14%). Schmp. 110°C (aus n-Hexan).

$C_{19}H_{16}O_5PRe$ (541.2)

Ber. C 42.13 H 2.96 Re 34.41

Gef. C 42.37 H 2.97 Re 34.67

Molmasse 542 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3$, C_6H_5)

Eine Lösung von ca. 1.2 mmol $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ (vgl. 3.1. und 3.2.) in 50 ml DME tropft man bei -10° ($R = CH_3$) bzw. $20^{\circ}C$ ($R = C_6H_5$) zu einer solchen von ca. 1,1 mmol $(-CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 2 mmol K_2CO_3 in 20 ml DME. Anschließend erwärmt man 8 h auf 60° ($R = CH_3$) bzw. $80^{\circ}C$ ($R = C_6H_5$). Nach Filtration (D4) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei $0^{\circ}C$ entfernt und der gelbe, ölige Rückstand mit n-Hexan aufgenommen. Aus der n-Hexan-Phase fällt nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelbliches Öl an, das sich als ein Gemisch aus $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ und den Zersetzungsprodukten $CH_3Re(CO)_4PR_2OCH_3$, $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$, $HRe(CO)_4PR_2OCH_3$ sowie $HRe(CO)_4PR_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ erweist. Während das ringverengte Rhenacyclohexan $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ bei langsamer Zersetzung nach einigen Tagen aus einer konzentrierten n-Hexanlösung kristallisiert, wird die Reinigung der Methyl- und Hydridokomplexe säulenchromatographisch (L = 0.4 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. II, Elutionsmittel: n-Hexan) durchgeführt.

5.3.1. Nachweis der Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ ($R = CH_3$, C_6H_5) und ihrer Zersetzungsprodukte

5.3.1.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan. MS (70 eV): m/e = 404 (M - CO); 376 (M -

2 CO); 348 (M - 3 CO); 320 (M - 4 CO); 292 (M - 4 CO - 2 CH_2); 278 (M - 4 CO - 3 CH_2); 264 (M - 4 CO - 4 CH_2).

$C_{10}H_{14}O_5PRe$ (431.2)

Molmasse 432 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.2. Tetracarbonyl(methyl)methoxydimethylphosphanrhenium. ^1H-NMR (C_6D_6): δ = 0.04 (d, J = 7.9 Hz, $PReCH_3$); 1.65 (d, J = 8.0 Hz, $P(CH_3)_2$); 3.37 (d, J = 13.1 Hz, $POCH_3$). [Lit.[96] ($CDCl_3$): -0.48 (9.2); 1.61 (8.8); 3.51 (12.9)].

$C_8H_{12}O_5PRe$ (405.2)

Molmasse 406 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.3. Tetracarbonyl(hydrido)methoxydimethylphosphanrhenium. ^1H-NMR (C_6D_6): δ = -5.63 (d, J = 25.9 Hz, PReH); 1.38 (d, J = 7.3 Hz, $P(CH_3)_2$); 2.91 (d, J = 13.2 Hz, $POCH_3$). IR (cm^{-1}): ν(C-O) (n-Hexan): 2084 m, 2000 st, 1980 sst, 1968 st-sst.

$C_7H_{10}O_5PRe$ (391.2)

Ber. C 21.49 H 2.57

Gef. C 20.95 H 2.37

Molmasse 392 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptan. MS (70 eV): m/e = 528 (M - CO); 500 (M - 2 CO); 472 (M - 3 CO); 444 (M - 4 CO); 416 (M - 4 CO - 2 CH_2); 402 (M - 4 CO - 3 CH_2); 388 (M - 4 CO - 4 CH_2).

$C_{20}H_{18}O_5PRe$ (555.2)

Molmasse 556 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.5. Tetracarbonyl(methyl)methoxydiphenylphosphanrhenium. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = -0.04 (d, J = 7.6 Hz, $PReCH_3$); 2.94 (d, J = 12.9 Hz, $POCH_3$). [Lit.[96] ($CDCl_3$): -0.45 (7.6); 3.37 (12.6)].

$C_{18}H_{16}O_5PRe$ (529.2)
Molmasse 530 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.6. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacyclohexan. MS (70 eV): m/e = 514 (M - CO); 500 (M - $(CH_2)_3$); 486 (M - 2 CO); 472 (M - CO - $(CH_2)_3$); 458 (M - 3 CO); 444 (M - 2 CO - $(CH_2)_3$); 430 (M - 4 CO); 416 (M - 3 CO - $(CH_2)_3$); 388 (M - 4 CO - $(CH_2)_3$).

$C_{19}H_{16}O_5PRe$ (541.2)
Molmasse 542 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

5.3.1.7. Tetracarbonyl(hydrido)methoxydiphenylphosphanrhenium. ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = -5.01 (d, J = 23.9 Hz, PReH); 3.16 (d, J = 13.7 Hz, $POCH_3$). IR (cm^{-1}): ν(C-O) (n-Hexan): 2086 m, 2002 st, 1984 sst, 1970 st-sst.

$C_{17}H_{14}O_5PRe$ (515.2)
Ber. C 39.63 H 2.72
Gef. C 39.70 H 2.45
Molmasse 516 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6. Isolierung und Nachweis der bei der Bildung von Rhenacycloalkanen anfallenden Nebenprodukte

6.1. Nachweis von 3,3,3,3,6,6,6,6-Oktacarbonyl-1,4-dioxa-2,2,5,5-tetraphenyl-2,5-diphospha-3,6-dirhenacyclohexan[61].

Zur Isolierung des anorganischen Heterocyclus $[-(OC)_4RePR_2O-]_2$ darf die Reaktionslösung nach dem Zutropfen von $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ nur bis etwa 50°C erwärmt werden. Ab 60°C tritt CO-Verlust ein. Nach Abtrennung (D4) von unlöslichen Bestandteilen und überschüssigem K_2CO_3 wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Sechsring durch Extraktion mit Toluol aus dem Rückstand gewonnen. Einwaage 1285 mg (1.23 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 404.8 mg (1.10 mmol) $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 76 mg (12%). IR (cm^{-1}): ν(C-O) (Cyclohexan): 2101 m, 2014 sst, 1992 sst, 1946 sch, 1939 st-sst; ν(P-O) (fest/KBr): 989 m. [Lit[61]: 2103, 2015, 1994, 1945, 1940, 1020].

$C_{32}H_{20}O_{10}P_2Re_2$ (998.4)

Ber. C 38.46 H 2.00

Gef. C 38.73 H 2.82

Molmasse 1000 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.2. Nachweis der ionischen Nebenprodukte $Na[HRe(CO)_4PR_2O]$ (R = CH_3, C_6H_5)

Eine Lösung von ca. 1 mmol $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ in 50 ml DME wird bei 0° (R = CH_3) bzw. 20°C (R = C_6H_5) zu einer solchen von ca. 0.9 mmol $X(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (X = CH_2, CH_2CH_2) in 20 ml

DME getropft. Nach 5 h Rühren wird die Lösung von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt (D4) und das Solvens im Hochvakuum abgezogen. Den Rückstand wäscht man gründlich mit Toluol, wobei das analysenreine Salz $Na[HRe(CO)_4PR_2O]$ erhalten wird.

6.2.1. Natrium-tetracarbonyl(hydrido)dimethylphosphinitorhenat(+I). ^{1}H-NMR (THF-d_8): δ = -5.79 (d, J = 22.9 Hz, PReH); 1.66 (d, J = 8.3 Hz, $P(CH_3)_2$). IR (cm^{-1}): ν(C-O) (DME): 2063 m, 1957 sst, 1932 st.

$C_6H_7O_5NaPRe$ (399.2)
Ber. C 18.03 H 1.75
Gef. C 18.17 H 2.06

6.2.2. Natrium-tetracarbonyl(hydrido)diphenylphosphinitorhenat(+I). ^{1}H-NMR (THF-d_8): δ = -5.69 (d, J = 23.7 Hz, PReH). IR (cm^{-1}): ν(C-O) (DME): 2065 m, 1963 sst, 1932 st.

$C_{16}H_{11}O_5NaPRe$ (523.2)
Ber. C 36.70 H 2.10
Gef. C 36.80 H 1.76

6.3. Nachweise der Hydridokomplexe $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ (R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2CH_2) sowie $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$

Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Rhenacycloalkane (vgl. 5.) fallen die Hydridokomplexe $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ (R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, CH_2CH_2) und

$HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ als Nebenprodukte an.

6.3.1. Tetracarbonyl(hydrido)dimethylpropylphosphinitrhenium. Einwaage 860.1 mg (1.08 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 329.8 mg (0.97 mmol) $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 95 mg (21%). Schmp. 0°C (nach Destillation).

$C_9H_{14}O_5PRe$ (419.2)

Ber. C 25.76 H 3.34 Re 44.42

Gef. C 25.67 H 2.96 Re 44.08

Molmasse 420 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.3.2. Tetracarbonyl(hydrido)diphenylpropylphosphinitrhenium. Einwaage 1223 mg (1.17 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 360.4 mg (1.06 mmol) $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 102 mg (16%). Schmp. 46°C (aus n-Hexan).

$C_{19}H_{18}O_5PRe$ (543.2)

Ber. C 41.97 H 3.31 Re 34.28

Gef. C 41.65 H 3.13 Re 34.21

Molmasse 544 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.3.3. Tetracarbonyl(hydrido)(n-butyldimethylphosphinit)-rhenium. Einwaage 892.0 mg (1.12 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 354.1 mg (1.00 mmol $(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 131 mg (27%). Schmp. ≈10°C (nach Destillation).

$C_{10}H_{16}O_5PRe$ (433.2)

Ber. C 27.70 H 3.69

Gef. C 27.42 H 3.78

Molmasse 434 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.3.4. Tetracarbonyl(hydrido)(n-butyldiphenylphosphinit)-rhenium. Einwaage 1337 mg (1.28 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$, 407.1 mg (1.15 mmol) $(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol K_2CO_3. Ausbeute 114 mg (16%). Schmp. $\approx 30^oC$ (aus n-Hexan).

$C_{20}H_{20}O_5PRe$ (557.2)

Ber. C 43.07 H 3.59 Re 33.42

Gef. C 42.89 H 2.77 Re 33.69

Molmasse 558 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.3.5. Tetracarbonyl(hydrido)dimethyl-2,2'-dimethylpropyl-phosphinitrhenium. Einwaage 1043 mg (1.31 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$, 434.2 mg (1.18 mmol) $(H_3C)_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und 276 mg (2 mmol) K_2CO_3. Ausbeute 47 mg (8%). Schmp. $\approx 0^oC$ (nach Destillation).

$C_{10}H_{18}O_5PRe$ (447.2)

Ber. C 29.52 H 4.03

Gef. C 30.26 H 3.97

Molmasse 448 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

6.4. Derivatisierung der Hydridokomplexe durch Austausch von H gegen Cl

Auf ca. 0.3 mmol $HRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ ($R = CH_3$, C_6H_5; $X = CH_2$, CH_2CH_2) bzw. $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$ läßt man bei 20^oC 1 h 10 ml CCl_4 einwirken. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man die analysenreinen Verbindungen $ClRe(CO)_4PR_2OCH_2XCH_3$ bzw. $ClRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$.

6.4.1. Tetracarbonyl(chloro)dimethylpropylphosphinitrhenium.
Einwaage 176.1 mg (0.42 mmol) $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_3$.
Ausbeute 185 mg (97%). Schmp. $\approx 30^{\circ}C$ (nach Sublimation).

$C_9H_{13}O_5ClPRe$ (453.7)
Ber. C 23.83 H 2.87 Cl 7.80 Re 41.04
Gef. C 23.71 H 2.81 Cl 7.63 Re 41.39
Molmasse 456 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

6.4.2. Tetracarbonyl(chloro)diphenylpropylphosphinitrhenium.
Einwaage 184.7 mg (0.34 mmol) $HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_3$.
Ausbeute 191 mg (97%). Schmp. $91^{\circ}C$ (aus n-Hexan).

$C_{19}H_{17}O_5ClPRe$ (577.7)
Ber. C 39.47 H 2.94 Cl 6.13 Re 32.23
Gef. C 39.68 H 2.76 Cl 6.39 Re 32.14
Molmasse 580 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

6.4.3. Tetracarbonyl(chloro)(n-butyldimethylphosphinit)-rhenium. Einwaage 126 mg (0.29 mmol) $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$.
Ausbeute 130 mg (96%). Schmp. $\approx 20^{\circ}C$ (nach Sublimation).

$C_{10}H_{15}O_5ClPRe$ (467.7)
Ber. C 25.66 H 3.21 Cl 7.58
Gef. C 25.35 H 3.07 Cl 7.31
Molmasse 470 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

6.4.4. Tetracarbonyl(chloro)(n-butyldiphenylphosphinit)-rhenium. Einwaage 200.6 mg (0.36 mmol) $HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2O(CH_2)_3CH_3$.
Ausbeute 205 mg (96%). Schmp. $82^{\circ}C$ (aus n-Hexan).

$C_{20}H_{19}O_5ClPRe$ (591.7)

Ber. C 40.56 H 3.21 Cl 5.99 Re 31.47

Gef. C 40.34 H 3.09 Cl 5.76 Re 31.72

Molmasse 594 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

6.4.5. Tetracarbonyl(chloro)dimethyl-2,2'-dimethylpropyl-phosphinitrhenium. Einwaage 93.9 mg (0.21 mmol) $HRe(CO)_4P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_3$. Ausbeute 97 mg (96%). Schmp. 63°C (aus n-Hexan).

$C_{11}H_{17}O_5ClPRe$ (481.7)

Ber. C 27.41 H 3.74 Cl 7.36

Gef. C 27.07 H 3.51 Cl 7.67

Molmasse 484 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

7. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2SO_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$]

Man läßt bei -40°C auf ca. 0.4 mmol $(OC)_4RePR_2OCH_2XCH_2$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] 1 h 10 ml flüssiges SO_2 einwirken. Nach dem Verdampfen von SO_2 wird das hellgelbe Rohprodukt säulenchromatographisch (L = 0.1 m, Ø = 10 mm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel: $CHCl_3$, anschließend C_2H_5OH) behandelt. Die aus der Ethanolfraktion erhaltenen analysenreinen Verbindungen werden zur abschließenden Reinigung aus $CHCl_3$/n-Heptan (1:3) umkristallisiert.

7.1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid). Einwaage 191.4 mg (0.43 mmol) $(OC)_4\overline{ReP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und 10 ml SO_2. Ausbeute 195 mg (89%). Schmp. 56°C (aus $CHCl_3$/n-Heptan).

$C_{11}H_{16}O_7PReS$ (509.2)

Ber. C 25.92 H 3.14 S 6.28 Re 36.57

Gef. C 25.69 H 2.94 S 6.58 Re 36.70

Molmasse 510 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re).

7.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid). Einwaage 216.3 mg (0.38 mmol) $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und 10 ml SO_2. Ausbeute 226 mg (94%). Schmp. 132°C (aus $CHCl_3$/n-Heptan).

$C_{21}H_{20}O_7PReS$ (633.2)

Ber. C 39.79 H 3.16 S 5.05 Re 29.41

Gef. C 39.58 H 2.94 S 4.87 Re 29.84

Molmasse 634 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re).

7.3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhena-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid). Einwaage 86.6 mg (0.16 mmol) $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2CH_2CH_2}$ und 10 ml SO_2. Ausbeute 88 mg (91%). Schmp. 116°C (aus $CHCl_3$/n-Heptan).

$C_{19}H_{16}O_7PReS$ (605.2)

Ber. C 37.67 H 2.64 S 5.28 Re 30.76

Gef. C 37.41 H 2.37 S 5.67 Re 31.03

Molmasse 606 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re).

8. Darstellung des CO-Insertionsproduktes $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$

8.1. Darstellung des Adduktes $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$: Eine Lösung von 56.0 mg (0.21 mmol) $AlBr_3$ in 3 ml Toluol wird bei 0°C zu einer äquimolaren Menge von 119.5 mg $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$, gelöst in 10 ml Toluol, getropft. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 30 min Rühren entfernt man das Solvens im Hochvakuum und wäscht zweimal mit 3 ml n-Hexan, wobei das Addukt analysenrein anfällt. Ausbeute 127 mg (72%). Schmp. 112°C.

$C_{21}H_{20}AlBr_3O_5PRe$ (835.9)

Ber. C 30.15 H 2.39 Br 28.67

Gef. C 29.88 H 2.17 Br 29.09

Molmasse 840 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{81}Br).

8.2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-rhenacycloheptanon(4). Durch eine Lösung von 267.5 mg (0.32 mmol) $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$ in 10 ml $CHCl_3$ wird bei -10°C 1 h CO geleitet. Die anschließende Hydrolyse mit 0.05 ml H_2O ist schon nach wenigen min beendet. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 (20 min) wird filtriert (D4), das Solvens im Hochvakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 3 ml n-Hexan gewaschen. Hierbei erhält man das ringerweiterte, analysenreine Insertionsprodukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$. Ausbeute 86 mg (45%). Schmp. 96°C.

$C_{22}H_{20}O_6PRe$ (597.2)

Ber. C 44.21 H 3.35 Re 31.18

Gef. C 43.73 H 3.57 Re 30.49

Molmasse 598 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re).

8.3. Decarbonylierung von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$

Läßt man $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ bei 20°C in Lösung stehen oder behandelt man es säulenchromatographisch (L = 0.2 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. O, Elutionsmittel: $CHCl_3$), so tritt CO-Verlust unter Rückbildung von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ ein.

8.3.1. Nachweis von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$. IR ($cm^{-1}$): ν(C-O) (n-Hexan): 2082 m, 2001 st, 1984 sst, 1943 sst. [Lit.[118]: 2082, 2001, 1984, 1943].

$C_{21}H_{20}O_5PRe$ (569.2)

Molmasse 570 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re).

9. Umsetzungen der Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2O]_2$ ($R = CH_3$, C_6H_5) mit Monochloracetylchlorid

9.1. Darstellung von μ-[Oxybis(dimethylphosphan)]bis[tetracarbonyl(chloro)rhenium(I)]. Zu einer gekühlten Lösung von 143.3 mg (1.27 mmol) frisch destilliertem $ClCH_2C(O)Cl$ in 30 ml DME wird bei -30°C eine solche von 1076 mg (1.34 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$ innerhalb 1 h zugetropft. Nach 5 h Rühren bei 20°C wird filtriert (D4), das Solvens im Vakuum

entfernt, der Rückstand dreimal mit 10 ml n-Hexan extrahiert und die Lösung mit 10 ml CCl_4 versetzt. Unter Rühren scheidet sich $[(OC)_4ClReP(CH_3)_2]_2O$ als weißer, kristalliner Niederschlag ab. Dieser wird auf einer Fritte (D4) gesammelt und mit 10 ml n-Hexan gewaschen. Ausbeute 400 mg (74%). Schmp. 158°C (aus $CHCl_3$/n-Hexan, 1:1).

$C_{12}H_{12}Cl_2O_9P_2Re_2$ (805.4)

Ber. C 17.77 H 1.48 Cl 9.13 Re 46.24

Gef. C 18.01 H 1.43 Cl 8.94 Re 45.81

Molmasse 810 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

9.2. Darstellung von Tetracarbonyl(chloro)(chloracetyloxydiphenylphosphan)rhenium. Zu einer Lösung von 213.2 mg (1.89 mmol) $ClCH_2C(O)Cl$ in 40 ml DME wird eine solche von 2089 mg (2.0 mmol) $Na_2[(OC)_4ReP(C_6H_5)_2O]_2$ innerhalb 1 h bei -20°C getropft. Nach 2 h Rühren bei 20°C wird die Lösung von unlöslichen Bestandteilen getrennt (D4), das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit 10 ml n-Hexan extrahiert. Der entstandene Hydridokomplex $HRe(CO)_4P(C_6H_5)_2OC(O)CH_2Cl$ wird durch 30 min Rühren mit 10 ml CCl_4 in die chlorierte Form überführt und aus $CHCl_3$/n-Hexan (1:4) umkristallisiert. Ausbeute 671 mg (55%). Schmp. 129°C. $^{31}P-\{^1H\}$-NMR (THF): δ = 98 ppm (s).

$C_{18}H_{12}Cl_2O_6PRe$ (612.2)

Ber. C 35.29 H 1.96 Cl 11.57 Re 30.42

Gef. C 35.01 H 1.74 Cl 11.79 Re 30.19

Molmasse 616 (massenspektrometr. bez. auf ^{187}Re und ^{37}Cl).

10. Synthesen der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3; n = 3: R = H) sowie des Ketons $(C_6H_5)_3CC(O)C_6H_5$

10.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (n = 0; n = 1: R = H, CH_3)

Zu einer Lösung von 50 mmol $(CF_3SO_2)_2O$[122] in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C innerhalb 1 h eine Mischung des entsprechenden Alkandiols (25 mmol), Pyridin (50 mmol) und 20 ml CH_2Cl_2. Anschließend wird filtriert (D3), dreimal mit 10 ml H_2O gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließende säulenchromatographische Reinigung (L = 0.3 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel: CH_2Cl_2) und Entfernung des Solvens im Vakuum ergibt die analysenreinen Produkte.

10.1.1. Ethan-1,2-diylbis(trifluormethansulfonat). Einwaage 1.55 g (25 mmol) $(-CH_2OH)_2$ und 14.13 g (50.1 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 7.6 g (93%). Schmp. 5°C. IR (cm^{-1}): (CH_2, CF_3, SO_2, SOC) (Film): 1426 sst, 1254 st, 1213 sst, 1147 st, 928 sst.

$C_4H_4F_6O_6S_2$ (326.2)
Ber. C 14.73 H 1.23 S 19.66
Gef. C 14.51 H 1.36 S 19.30

10.1.2. Propan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat). Einwaage 1.90 g (25.0 mmol) $H_2C(CH_2OH)_2$ und 14.1 g (50.0 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 7.2 g (85%). Schmp. 10°C. IR (cm^{-1}): (CH_2, CF_3, SO_2, SOC) (Film): 1428 sst, 1416 sst, 1252 st, 1207 sst, 1147 st, 956 sst,

932 sst. MS (70 eV): m/e = 207 (0.1%, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2O^+$); 191 (10.7%, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2^+$); 163 (4%, $CF_3SO_3CH_2^+$); 69 (100%, CF_3^+).

$C_5H_6F_6O_6S_2$ (340.2)

Ber. C 17.65 H 1.76 F 33.51 S 18.85

Gef. C 17.84 H 1.88 F 34.18 S 19.30

10.1.3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat). Einwaage 2.6 g (25 mmol) $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ und 14.1 g (50.0 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 8.0 g (86%). Schmp. -10°C. IR (cm^{-1}): (CH_3, CH_2, CF_3, SO_2, SOC). MS (70 eV): m/e = 219 (0.2%, $CF_3SO_3CH_2C(CH_3)_2CH_2^+$); 205 (17.4%, $CF_3SO_3CH_2C(CH_3)_2^+$); 69 (100%, CF_3^+).

$C_7H_{10}F_6O_6S_2$ (368.3)

Ber. C 22.84 H 2.72 F 30.96 S 17.42

Gef. C 23.10 H 2.79 F 31.37 S 17.52

10.2. Pentan-1,5-diylbis(trifluormethansulfonat). Zu einer Lösung aus 2.25 g (26.2 mmol) $CH_2(CH_2)_3CH_2O$ und 50 ml CH_2Cl_2 tropft man langsam bei -50°C eine solche aus 7.43 g (26.2 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 50 ml CH_2Cl_2. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 20°C erwärmt, dreimal mit 10 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen von CH_2Cl_2 im Vakuum erhält man eine hochviskose, farblose Flüssigkeit. Ausbeute 9.1 g (94.3%). IR (cm^{-1}): (CH_2, CF_3, SO_2, SOC) (Film): 1417 sst, 1252 st, 1206 sst, 1150 st, 937 sst. MS (70 eV): m/e = 191 (0.3%, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2^+$); 163 (0.3%, $CF_3SO_3CH_2CH_2^+$); 69 (100%, CF_3^+).

$C_7H_{10}F_6O_6S_2$ (368.3)

Ber. C 22.84 H 2.72 F 30.96 S 17.42

Gef. C 22.90 H 2.78 F 32.40 S 18.47

10.3. 1,1,1,2-Tetraphenylethanon(2). Eine Lösung von 2.85 g (10.1 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 100 ml CH_2Cl_2 wird mit 3.7 g (10.1 mmol) $[-C(C_6H_5)_2OH]_2$ und 1.60 g (20.2 mmol) Pyridin versetzt und bei 20°C 1 h gerührt. Anschließend wird filtriert (D3) und die Lösung säulenchromatographisch (L = 0.25 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0, Elutionsmittel: CH_2Cl_2) aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert man das farblose Keton aus Benzol/Petrolether (Sdp. 60°-90°C) um. Ausbeute 3.2 g (90%). Schmp. 178°C. [Lit.[149]: 178°-179°C]. MS (70 eV): m/e = 243 (100%, $C(C_6H_5)_3^+$); 105 (11.5%, $C(O)C_6H_5^+$).

$C_{26}H_{20}O$ (348.4)

Ber. C 89.63 H 5.79

Gef. C 89.58 H 6.09

11. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Einkristalle von $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ erhält man durch Umkristallisieren aus n-Heptan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0.9 x 0.25 x 0.2 mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen

Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 829.9(4), b = 970.0(2), c = 1376.9(3) pm und α = 92.85(2)°, β = 97.37(3)°, γ = 106.48(3)°, Z = 2, d_{ber} = 1.801 g/cm^3. Zur Auswertung der Struktur wurden Intensitäten von 3250 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem θ-Wert von 25° registriert. Ihre Lösung gelang mit Hilfe einer Patterson-Synthese, aus der die Lage des Rhenium-Atoms zu entnehmen war. Nach einer Verfeinerung konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff (vgl. Tab. 15) konvergierte der R-Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0.038. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome[168] und den in Tab. 15 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich in Tab. 16. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76[169] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Tab. 15. Ortskoordinaten in Einheiten der Elementarzelle und anisotrope thermische Parameter (in pm^2). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}\underline{h}^2\underline{a}^{*2} + U_{22}\underline{k}^2\underline{b}^{*2} + U_{33}\underline{l}^2\underline{c}^{*2} + 2U_{23}\underline{klb}^*\underline{c}^* + 2U_{13}\underline{hla}^*\underline{c}^* + 2U_{12}\underline{hka}^*\underline{b}^*)]$. Die in Klammern angegegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	0,8445(7)	0,2333(7)	0,1200(4)	371(31)	654(39)	354(30)	106(27)	39(24)	162(28)
P(2)	0,8202(3)	0,2164(2)	0,2328(1)	339(11)	396(11)	333(11)	54(9)	38(8)	123(9)
Re(3)	1,0645(0)	0,2040(0)	0,3418(0)	353(2)	367(2)	347(2)	62(1)	18(1)	132(1)
C(4)	1,2194(11)	0,2359(10)	0,2146(6)	380(45)	611(57)	424(48)	63(41)	69(37)	199(41)
C(5)	1,1520(11)	0,2736(10)	0,1124(6)	413(47)	519(52)	442(49)	3(40)	125(39)	49(40)
C(6)	0,9728(11)	0,1816(11)	0,0771(7)	402(48)	661(61)	433(49)	-9(43)	64(39)	127(44)
C(7)	1,1656(13)	0,4322(11)	0,1136(8)	472(56)	574(62)	793(73)	249(54)	30(51)	28(47)
C(8)	1,2586(14)	0,2361(15)	0,0385(8)	606(67)	1142(100)	549(63)	88(62)	232(53)	272(66)
C(9)	1,2717(12)	0,1943(10)	0,4232(7)	464(52)	513(53)	460(51)	21(41)	80(42)	161(42)
O(9)	1,3932(9)	0,1875(9)	0,4707(5)	529(42)	1022(60)	651(46)	-27(41)	-145(36)	421(42)
C(10)	0,9997(12)	-0,0046(10)	0,2945(7)	467(52)	515(59)	608(59)	125(46)	77(44)	241(45)
O(10)	0,9657(11)	-0,1203(8)	0,2626(7)	891(59)	392(41)	1202(71)	-58(42)	-11(51)	221(39)
C(11)	1,1386(13)	0,4171(11)	0,3670(7)	627(60)	560(58)	389(48)	9(42)	-123(43)	99(48)
O(11)	1,1856(11)	0,5396(7)	0,3796(6)	1083(65)	379(38)	922(58)	-41(37)	-93(49)	107(40)

Fortsetzung von Tab. 15.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(12)	0,9446(12)	0,1751(10)	0,4532(7)	611(59)	566(57)	428(49)	87(42)	36(43)	270(48)
O(12)	0,8732(11)	0,1552(10)	0,5209(5)	943(59)	1156(67)	609(46)	366(45)	320(45)	535(53)
C(13)	0,6306(10)	0,0617(8)	0,2241(6)	353(41)	319(40)	435(45)	22(33)	-2(34)	162(33)
C(14)	0,5576(11)	0,0196(9)	0,3061(7)	470(50)	442(48)	495(51)	32(39)	101(40)	149(40)
C(15)	0,4097(12)	-0,0960(10)	0,2975(8)	511(54)	443(52)	771(69)	237(49)	293(50)	108(43)
C(16)	0,3422(12)	-0,1733(10)	0,2079(8)	472(53)	386(48)	797(71)	-13(47)	34(50)	128(41)
C(17)	0,4155(12)	-0,1343(10)	0,1265(7)	528(56)	494(54)	589(60)	-59(45)	-18(47)	115(45)
C(18)	0,5599(11)	-0,0177(9)	0,1349(7)	462(50)	430(48)	540(53)	64(41)	19(41)	120(40)
C(19)	0,7425(10)	0,3696(9)	0,2585(6)	376(44)	379(44)	499(49)	54(37)	71(37)	101(36)
C(20)	0,7138(13)	0,4005(11)	0,3512(7)	742(67)	598(59)	473(53)	3(44)	-3(47)	411(53)
C(21)	0,6521(13)	0,5152(11)	0,3747(8)	678(67)	665(67)	711(69)	-112(54)	-1(54)	370(56)
C(22)	0,6235(13)	0,6002(11)	0,3008(10)	497(58)	493(58)	1088(96)	133(60)	-6(59)	238(48)
C(23)	0,6520(13)	0,5726(11)	0,2083(9)	640(65)	602(63)	753(73)	293(56)	117(56)	225(53)
C(24)	0,7127(11)	0,4557(10)	0,1851(7)	512(53)	464(51)	641(59)	280(45)	100(45)	193(43)

Tab. 16. Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren für $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	45	44	4	2	0	55	-54	3	4	0	50	60	5	6	0	45	-45	0	9	0	31	31
3	0	0	42	42	5	2	0	33	-34	4	4	0	53	61	5	6	0	23	-23	1	9	0	42	40
4	0	0	26	-27	6	2	0	18	17	5	4	0	42	40	-9	7	0	22	22	2	9	0	31	32
5	0	0	8	-5	7	2	0	37	34	6	4	0	22	21	-8	7	0	41	39	3	9	0	21	20
6	0	0	41	-38	8	2	0	37	34	7	4	0	9	-11	-7	7	0	49	49	-7	10	0	27	-27
7	0	0	42	-40	-9	3	0	45	42	-8	5	0	52	-52	-6	7	0	44	42	-6	10	0	19	-18
8	0	0	43	-42	-8	3	0	46	43	-7	5	0	52	-49	-5	7	0	41	40	-5	10	0	8	2
9	0	0	34	-35	-7	3	0	56	53	-6	5	0	42	-40	-4	7	0	27	25	-4	10	0	17	18
-9	1	0	18	-18	-5	3	0	51	-51	-5	5	0	14	-11	-2	7	0	14	-13	-3	10	0	25	26
-8	1	0	22	-24	-4	3	0	50	-48	-4	5	0	19	18	-1	7	0	52	-50	-2	10	0	35	33
-6	1	0	21	21	-3	3	0	80	-77	-3	5	0	41	39	0	7	0	60	-59	-1	10	0	40	39
-5	1	0	89	90	-2	3	0	63	-59	-2	5	0	51	60	1	7	0	57	-55	0	10	0	36	37
-4	1	0	107	107	-1	3	0	162	-155	-1	5	0	103	98	2	7	0	37	-33	1	10	0	25	24
-3	1	0	115	114	0	3	0	161	-160	0	5	0	134	133	3	7	0	26	-27	2	10	0	17	19
-2	1	0	167	162	1	3	0	65	-65	1	5	0	75	75	4	7	0	13	-12	-5	11	0	24	25
-1	1	0	33	31	2	3	0	20	-19	2	5	0	38	38	-8	8	0	34	33	-4	11	0	42	43
0	1	0	64	-68	3	3	0	16	18	4	5	0	15	-13	-7	8	0	28	28	-3	11	0	40	39
1	1	0	94	-92	4	3	0	64	64	5	5	0	22	-23	-5	8	0	27	-28	-2	11	0	21	21
2	1	0	68	-67	5	3	0	67	66	6	5	0	26	-24	-4	8	0	49	-49	1	-11	1	12	10
3	1	0	58	-55	6	3	0	40	38	7	5	0	25	-24	-3	8	0	58	-57	3	-11	1	12	-12
7	1	0	11	-13	7	3	0	30	27	-9	6	0	10	-18	-2	8	0	47	-44	4	-11	1	18	-17
8	1	0	10	-5	8	3	0	23	23	-8	6	0	16	-13	-1	8	0	39	-39	5	-11	1	20	-24
-9	2	0	22	24	-9	4	0	8	1	-7	6	0	10	-5	0	8	0	34	-35	0	-10	1	9	-12
-8	2	0	40	39	-8	4	0	16	-17	-6	6	0	24	20	1	8	0	28	-24	1	-10	1	17	-21
-7	2	0	52	50	-7	4	0	20	-17	-5	6	0	54	61	3	8	0	17	16	2	-10	1	41	-43
-6	2	0	61	57	-6	4	0	52	-50	-4	6	0	83	81	4	8	0	36	36	3	-10	1	54	-55
-5	2	0	98	94	-5	4	0	70	-68	-3	6	0	94	93	-8	9	0	23	-23	4	-10	1	42	-44
-4	2	0	77	73	-4	4	0	85	-82	-2	6	0	74	72	-7	9	0	11	-17	5	-10	1	25	-24
-2	2	0	11	9	-3	4	0	115	-112	-1	6	0	33	31	-6	9	0	28	-29	7	-10	1	9	1
-1	2	0	152	-145	-2	4	0	19	-19	0	6	0	12	8	-5	9	0	33	-35	-3	-9	1	5	-9
0	2	0	126	-123	-1	4	0	13	13	1	6	0	10	-11	-4	9	0	35	-34	-2	-9	1	34	-34
1	2	0	137	-134	0	4	0	57	57	2	6	0	7	-12	-3	9	0	42	-42	-1	-9	1	47	-48
2	2	0	81	-82	1	4	0	73	70	3	6	0	37	-35	-2	9	0	8	-14	0	-9	1	42	-44
3	2	0	17	-15	2	4	0	43	43	4	6	0	43	-42	-1	9	0	11	9	1	-9	1	44	-42

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 2

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	-9	1	29	-27	-2	-6	1	67	66	2	-4	1	94	-90	2	-2	1	83	79	2	0	1	146	-148
3	-9	1	11	-14	-1	-6	1	83	82	3	-4	1	14	12	3	-2	1	96	92	3	0	1	110	-112
6	-9	1	28	25	0	-6	1	77	77	4	-4	1	26	-24	4	-2	1	50	48	4	0	1	62	-64
7	-9	1	43	43	1	-6	1	18	18	5	-4	1	26	25	5	-2	1	14	13	5	0	1	40	-37
-4	-8	1	30	-30	2	-6	1	7	-4	6	-4	1	56	52	6	-2	1	42	-41	7	0	1	29	28
-3	-8	1	37	-37	3	-6	1	33	-32	7	-4	1	52	57	7	-2	1	65	-64	8	0	1	27	27
-2	-8	1	36	-37	4	-6	1	51	-49	8	-4	1	51	60	8	-2	1	58	-56	9	0	1	31	29
-1	-8	1	36	-37	5	-6	1	34	-29	9	-4	1	26	27	9	-2	1	35	-33	-9	1	1	41	41
0	-8	1	19	-18	6	-6	1	66	-63	-8	-3	1	11	12	-9	-1	1	33	-32	-8	1	1	41	43
2	-8	1	42	43	7	-6	1	48	-48	-7	-3	1	6	-4	-8	-1	1	30	-29	-7	1	1	31	31
3	-8	1	50	51	8	-6	1	39	-38	-6	-3	1	36	-33	-7	-1	1	24	-23	-6	1	1	25	24
4	-8	1	61	58	9	-6	1	10	-15	-5	-3	1	71	-72	-6	-1	1	12	12	-5	1	1	15	13
5	-8	1	49	49	-6	-5	1	40	39	-4	-3	1	58	-65	-5	-1	1	40	37	-3	1	1	55	-57
6	-8	1	21	20	-5	-5	1	53	51	-3	-3	1	82	-83	-4	-1	1	88	87	-2	1	1	89	-91
7	-8	1	28	30	-4	-5	1	63	64	-2	-3	1	55	-63	-3	-1	1	56	58	-1	1	1	164	-168
8	-8	1	8	11	-3	-5	1	33	35	-1	-3	1	93	-91	-2	-1	1	15	5	1	1	1	151	-164
-5	-7	1	33	-32	-2	-5	1	27	27	0	-3	1	38	-37	-1	-1	1	159	154	2	1	1	10	5
-4	-7	1	27	-26	-1	-5	1	20	-20	1	-3	1	51	45	1	-1	1	59	55	3	1	1	51	53
-3	-7	1	8	-7	0	-5	1	19	-20	2	-3	1	48	43	2	-1	1	6	9	4	1	1	6	4
-2	-7	1	23	24	1	-5	1	45	-42	3	-3	1	119	115	3	-1	1	87	-87	5	1	1	46	44
-1	-7	1	40	40	2	-5	1	107	-104	4	-3	1	79	75	4	-1	1	87	-85	6	1	1	55	52
0	-7	1	57	58	3	-5	1	105	-103	5	-3	1	53	59	5	-1	1	67	-65	7	1	1	50	50
1	-7	1	45	43	4	-5	1	112	-110	6	-3	1	33	31	6	-1	1	62	-60	8	1	1	43	41
2	-7	1	80	78	5	-5	1	36	-33	7	-3	1	20	18	7	-1	1	38	-35	-9	2	1	17	14
3	-7	1	76	78	8	-5	1	26	24	-8	-2	1	22	-23	8	-1	1	31	-32	-8	2	1	10	8
4	-7	1	38	36	9	-5	1	25	25	-7	-2	1	44	-42	9	-1	1	11	-11	-6	2	1	68	-65
5	-7	1	20	22	-7	-4	1	25	22	-6	-2	1	51	-48	-8	0	1	11	13	-5	2	1	105	-105
6	-7	1	32	-30	-6	-4	1	31	30	-5	-2	1	53	-61	-7	0	1	34	33	-4	2	1	105	-106
7	-7	1	34	-33	-5	-4	1	17	16	-4	-2	1	54	-64	-6	0	1	67	65	-3	2	1	87	-88
8	-7	1	40	-42	-3	-4	1	47	-45	-3	-2	1	8	-10	-5	0	1	85	84	-2	2	1	15	10
9	-7	1	36	-36	-2	-4	1	55	-54	-2	-2	1	87	85	-4	0	1	86	87	-1	2	1	94	-90
-5	-6	1	7	9	-1	-4	1	120	-118	-1	-2	1	58	65	-3	0	1	47	47	0	2	1	5	-5
-4	-6	1	31	33	0	-4	1	99	-99	0	-2	1	83	80	-2	0	1	41	41	1	2	1	65	62
-3	-6	1	44	44	1	-4	1	99	-93	1	-2	1	117	109	1	0	1	78	-77	2	2	1	31	32

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	2	1	104	108	3	4	1	60	-60	6	6	1	27	23	0	9	1	22	24	-3	-8	2	23	25
4	2	1	101	100	4	4	1	63	-62	-9	7	1	12	13	1	9	1	12	6	-2	-8	2	40	38
5	2	1	59	58	5	4	1	57	-56	-7	7	1	13	-12	3	9	1	23	-22	-1	-8	2	61	60
6	2	1	22	22	6	4	1	40	-38	-6	7	1	35	-33	-7	10	1	24	23	0	-8	2	32	33
7	2	1	14	12	7	4	1	15	-13	-5	7	1	71	-74	-6	10	1	30	27	1	-8	2	23	22
-9	3	1	33	-33	-9	5	1	16	17	-4	7	1	93	-83	-5	10	1	37	34	2	-8	2	23	22
-8	3	1	44	-42	-8	5	1	19	20	-3	7	1	55	-64	-4	10	1	38	37	3	-8	2	10	4
-7	3	1	53	-48	-7	5	1	35	35	-2	7	1	34	-34	-3	10	1	19	21	4	-8	2	25	-25
-6	3	1	55	-53	-6	5	1	70	67	-1	7	1	8	-12	-1	10	1	9	-10	5	-8	2	37	-39
-5	3	1	47	-47	-5	5	1	79	75	0	7	1	10	10	0	10	1	30	-30	6	-8	2	45	-44
-4	3	1	61	-59	-4	5	1	88	88	1	7	1	17	15	1	10	1	29	-26	7	-8	2	49	-48
-3	3	1	14	-15	-3	5	1	44	44	2	7	1	19	17	-5	11	1	8	-10	8	-8	2	37	-35
-2	3	1	93	90	-2	5	1	9	6	3	7	1	38	37	-4	11	1	10	-20	-5	-7	2	33	32
-1	3	1	97	94	-1	5	1	48	-45	4	7	1	44	45	-3	11	1	16	-17	-4	-7	2	35	32
0	3	1	172	172	0	5	1	87	-86	5	7	1	30	32	-2	11	1	27	-25	-3	-7	2	35	35
1	3	1	116	118	1	5	1	66	-65	-8	8	1	38	-37	-1	11	1	22	-25	-2	-7	2	34	34
2	3	1	56	56	2	5	1	65	-65	-7	8	1	40	-41	1	-11	2	18	-22	-1	-7	2	29	31
3	3	1	38	40	3	5	1	56	-54	-6	8	1	40	-39	2	-11	2	32	-32	1	-7	2	25	-23
5	3	1	12	12	4	5	1	41	-41	-5	8	1	26	-26	3	-11	2	26	-27	2	-7	2	84	-83
6	3	1	27	-25	5	5	1	21	-22	-4	8	1	12	-14	4	-11	2	22	-19	3	-7	2	81	-81
7	3	1	44	-42	-9	6	1	42	40	-2	8	1	22	22	-2	-10	2	35	-37	4	-7	2	62	-61
8	3	1	36	-36	-8	6	1	41	40	-1	8	1	48	47	-1	-10	2	27	-26	5	-7	2	53	-52
-9	4	1	39	-35	-7	6	1	43	40	0	9	1	60	62	0	-10	2	24	-23	6	-7	2	25	-24
-8	4	1	33	-33	-6	6	1	22	21	1	8	1	47	47	3	-10	2	25	26	7	-7	2	16	-17
-7	4	1	13	-11	-5	6	1	15	-15	2	8	1	26	28	4	-10	2	29	25	-6	-6	2	25	26
-6	4	1	13	16	-4	6	1	12	-9	3	8	1	9	12	5	-10	2	37	35	-5	-6	2	31	30
-5	4	1	51	52	-3	6	1	47	-46	-8	9	1	18	-21	6	-10	2	31	33	-2	-6	2	37	-35
-4	4	1	104	101	-2	6	1	81	-78	-7	9	1	10	-15	-2	-9	2	13	-11	-1	-6	2	69	-69
-3	4	1	53	52	-1	6	1	101	-96	-6	9	1	14	14	0	-9	2	19	19	0	-6	2	74	-73
-2	4	1	74	70	0	6	1	111	-112	-5	9	1	32	33	1	-9	2	44	42	1	-6	2	64	-62
-1	4	1	132	127	1	6	1	55	-55	-4	9	1	40	41	2	-9	2	38	37	2	-6	2	59	-58
0	4	1	89	88	3	6	1	13	13	-3	9	1	46	45	3	-9	2	53	54	3	-6	2	55	-53
1	4	1	40	40	4	6	1	14	14	-2	9	1	40	39	4	-9	2	38	39	4	-6	2	36	-38
2	4	1	22	-22	5	6	1	22	22	-1	9	1	39	38	7	-9	2	13	-13	5	-6	2	28	29

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	-5	2	37	37	-8	3	2	31	-28	-6	-1	2	55	55	-8	1	2	25	-24	-5	3	2	86	90
7	-5	2	37	37	-7	3	2	29	-28	-5	-1	2	47	47	-7	1	2	52	-53	-4	3	2	86	88
8	-5	2	47	48	-6	-3	2	14	-14	-4	-1	2	25	25	-6	1	2	87	-87	-3	3	2	42	42
9	-5	2	28	27	-4	-3	2	22	23	-3	-1	2	33	-32	-5	1	2	99	-103	-2	3	2	42	42
-5	-5	2	24	-23	-3	3	2	61	60	-2	-1	2	70	-69	-4	1	2	81	-87	-1	3	2	25	21
-4	-5	2	46	-44	-2	-3	2	113	110	-1	-1	2	131	-128	-3	1	2	35	-37	0	3	2	44	-44
-3	-5	2	79	-70	-1	3	2	130	128	0	-1	2	116	-112	-2	1	2	18	-19	1	3	2	60	-60
-2	-5	2	89	-80	0	-3	2	71	69	1	-1	2	58	-54	-1	1	2	54	52	2	3	2	97	-100
-1	-5	2	80	-73	1	3	2	49	45	2	-1	2	154	-165	0	1	2	75	77	3	3	2	89	-92
0	-5	2	28	-28	2	3	2	10	-11	3	-1	2	85	-84	1	1	2	63	60	4	3	2	73	-72
1	-5	2	12	10	3	-3	2	4	4	4	-1	2	32	-32	2	1	2	101	101	5	3	2	48	-48
2	-5	2	44	42	4	-3	2	32	-30	5	-1	2	12	12	3	1	2	129	132	-9	4	2	36	38
3	-5	2	80	78	5	-3	2	53	-51	6	-1	2	52	52	4	1	2	76	75	-8	4	2	37	39
4	-5	2	63	60	6	-3	2	64	-61	7	-1	2	51	52	6	1	2	20	-22	-7	4	2	46	46
5	-5	2	70	67	7	-3	2	77	-74	8	-1	2	51	51	7	1	2	30	-29	-6	4	2	50	50
6	-5	2	53	51	8	-3	2	56	-54	9	-1	2	21	24	8	1	2	31	-30	-5	4	2	36	35
7	-5	2	51	50	9	-3	2	24	-21	-9	0	2	25	26	-9	2	2	41	-39	-4	4	2	27	27
8	-5	2	31	30	-7	2	2	16	17	-8	0	2	22	21	-8	2	2	50	-50	-3	4	2	12	-9
-7	-4	2	27	-27	-6	2	2	52	49	-6	0	2	29	-29	-7	2	2	39	-41	-2	4	2	76	-77
-5	-4	2	55	-54	-5	2	2	80	78	-5	0	2	55	-65	-6	2	2	28	27	-1	4	2	116	-114
-5	-4	2	65	-64	-4	2	2	100	98	-4	0	2	77	-79	-3	2	2	61	63	0	4	2	94	-94
-4	-4	2	54	-54	-3	2	2	54	55	-3	0	2	119	-121	-2	2	2	49	47	1	4	2	70	-69
-3	-4	2	23	-22	-2	2	2	88	86	-2	0	2	124	-125	-1	2	2	129	127	2	4	2	53	-55
-1	-4	2	14	13	-1	2	2	46	44	-1	0	2	92	-84	0	2	2	82	81	3	4	2	28	-30
0	-4	2	63	62	0	2	2	67	-64	0	0	2	122	-125	1	2	2	56	54	5	4	2	20	19
1	-4	2	80	78	1	2	2	24	-21	1	0	2	25	23	2	2	2	31	30	6	4	2	27	26
2	-4	2	115	110	2	2	2	178	-172	2	0	2	94	84	3	2	2	55	-55	7	4	2	38	35
3	-4	2	148	146	3	2	2	136	-135	3	0	2	71	72	4	2	2	40	-40	-9	5	2	29	26
4	-4	2	55	54	4	2	2	113	-108	4	0	2	72	73	5	2	2	32	-31	-8	5	2	19	24
5	-4	2	23	22	5	2	2	80	-77	5	0	2	57	57	6	2	2	52	-51	-7	5	2	9	2
6	-4	2	18	-17	6	2	2	14	-14	6	0	2	44	43	7	2	2	48	-47	-6	5	2	43	-42
7	-4	2	28	-28	9	2	2	22	19	7	0	2	37	38	8	2	2	33	-34	-5	5	2	60	-59
8	-4	2	23	-23	-8	-1	2	34	33	8	0	2	18	20	-7	3	2	25	25	-4	5	2	69	-67
9	-4	2	34	-33	-7	-1	2	49	47	-9	1	2	15	-15	-6	3	2	63	65	-3	5	2	53	-62

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VOM AU SEPTEM PAGE 5

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	5	2	42	-40	1	7	2	18	17	-1	11	2	23	20	-4	-7	3	17	-18	0	-5	3	73	72
-1	5	2	64	-60	3	7	2	27	-27	1	-11	3	19	18	-3	-7	3	30	-29	1	-5	3	73	69
0	5	2	57	-58	4	7	2	25	-26	2	-11	3	33	32	-2	-7	3	51	-50	2	-5	3	61	59
1	5	2	4	5	5	7	2	23	-19	3	-11	3	39	38	-1	-7	3	58	-57	3	-5	3	22	22
2	5	2	54	55	-7	8	2	21	20	4	-11	3	32	32	0	-7	3	57	-58	4	-5	3	14	16
3	5	2	62	63	-6	8	2	46	45	-2	-10	3	14	17	1	-7	3	24	-24	5	-5	3	45	-47
4	5	2	55	55	-5	8	2	56	54	-1	-10	3	26	27	3	-7	3	6	3	6	-5	3	58	-54
5	5	2	34	34	-4	8	2	50	48	0	-10	3	36	39	4	-7	3	55	55	7	-5	3	41	-37
6	5	2	21	17	-3	8	2	34	33	1	-10	3	34	35	5	-7	3	60	59	8	-5	3	34	-32
-9	6	2	22	-21	-1	8	2	12	-12	2	-10	3	33	32	6	-7	3	55	54	9	-5	3	25	-25
-8	6	2	33	-32	0	8	2	12	-14	3	-10	3	28	28	7	-7	3	45	44	-6	-4	3	18	17
-7	6	2	42	-42	1	8	2	37	-38	5	-10	3	18	-17	8	-7	3	29	29	-5	-4	3	43	40
-6	6	2	58	-56	2	8	2	37	-37	6	-10	3	28	-25	-6	-6	3	33	-32	-4	-4	3	57	57
-5	6	2	67	-66	3	8	2	38	-38	-3	-9	3	31	30	-5	-6	3	31	-31	-3	-4	3	66	65
-4	6	2	58	-57	4	8	2	38	-35	-2	-9	3	42	45	-4	-6	3	41	-40	-2	-4	3	91	88
-3	6	2	11	-11	-8	9	2	27	32	-1	-9	3	38	38	-3	-6	3	41	-41	-1	-4	3	75	73
-2	6	2	9	9	-7	9	2	25	26	0	-9	3	10	7	-2	-6	3	37	-34	0	-4	3	9	6
-1	6	2	61	61	-6	9	2	18	17	2	-9	3	21	-22	0	-6	3	10	12	1	-4	3	15	-14
0	6	2	88	87	-5	9	2	18	10	3	-9	3	36	-36	1	-6	3	63	61	2	-4	3	68	-66
1	6	2	52	50	-4	9	2	5	-3	4	-9	3	44	-41	2	-6	3	87	85	3	-4	3	94	-93
2	6	2	49	49	-3	9	2	17	-17	5	-9	3	42	-44	3	-6	3	91	90	4	-4	3	75	-74
3	6	2	39	38	-2	9	2	32	-33	6	-9	3	38	-35	4	-6	3	75	73	5	-4	3	59	-55
4	6	2	27	24	-1	9	2	65	-64	7	-9	3	34	-35	5	-6	3	27	25	6	-4	3	44	-41
5	6	2	11	10	0	9	2	49	-52	-4	-8	3	22	21	6	-6	3	37	37	7	-4	3	42	-40
6	6	2	12	-11	1	9	2	34	-35	-1	-8	3	20	-21	7	-6	3	10	10	8	-4	3	16	-15
-9	7	2	39	-36	2	9	2	13	-13	0	-8	3	23	-23	8	-6	3	15	-15	9	-4	3	18	17
-8	7	2	35	-32	-6	10	2	21	-23	1	-8	3	50	-48	9	-6	3	18	-16	-8	-3	3	19	18
-7	7	2	28	-27	-5	10	2	36	-36	2	-8	3	73	-70	-7	-5	3	21	-20	-7	-3	3	40	38
-5	7	2	20	18	-4	10	2	44	-42	3	-8	3	45	-42	-6	-5	3	31	-29	-6	-3	3	56	56
-4	7	2	25	23	-3	10	2	35	-36	4	-8	3	41	-41	-5	-5	3	29	-29	-5	-3	3	53	52
-3	7	2	46	44	-2	10	2	24	-25	5	-8	3	18	-15	-4	-5	3	12	-11	-4	-3	3	42	41
-2	7	2	58	54	-1	10	2	22	-24	6	-8	3	21	25	-3	-5	3	28	25	-3	-3	3	14	14
-1	7	2	75	70	0	10	2	7	-5	8	-8	3	26	25	-2	-5	3	52	53	-2	-3	3	25	-24
0	7	2	56	55	-5	11	2	23	-23	-5	-7	3	8	-6	-1	-5	3	98	95	-1	-3	3	56	-53

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VOM AU SEPTEM PAGE 6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	-3	3	57	-57	3	-1	3	138	140	1	1	3	40	-41	0	3	3	44	-44	5	5	3	18	-20
1	-3	3	101	-96	4	-1	3	89	89	2	1	3	91	-83	1	3	3	21	-21	6	5	3	28	-29
2	-3	3	102	-98	5	-1	3	32	32	3	1	3	104	-105	2	3	3	15	19	-9	6	3	19	-17
3	-3	3	79	-78	6	-1	3	12	11	4	1	3	73	-73	3	3	3	37	38	-8	6	3	12	-7
4	-3	3	58	-57	7	-1	3	8	5	5	1	3	56	-55	4	3	3	39	36	-6	6	3	51	50
5	-3	3	30	29	8	-1	3	17	-14	6	1	3	44	-40	5	3	3	49	48	-5	6	3	67	66
7	-3	3	31	31	9	-1	3	25	-23	7	1	3	25	-23	6	3	3	38	37	-4	6	3	65	64
8	-3	3	37	36	-9	0	3	30	-27	8	1	3	11	-7	7	3	3	38	39	-3	6	3	47	48
9	-3	3	30	28	-8	0	3	33	-30	-9	2	3	23	26	-8	4	3	9	-10	-2	6	3	64	63
-8	-2	3	25	26	-7	0	3	45	-44	-8	2	3	29	31	-7	4	3	39	-41	-1	6	3	37	36
-7	-2	3	21	19	-6	0	3	49	-47	-7	2	3	54	59	-6	4	3	59	-62	2	6	3	49	-51
-5	-2	3	6	-7	-5	0	3	33	-34	-6	2	3	77	82	-5	4	3	85	-85	3	6	3	51	-51
-4	-2	3	40	-39	-4	0	3	12	11	-5	2	3	58	75	-4	4	3	77	-81	4	6	3	37	-36
-3	-2	3	70	-69	-3	0	3	62	64	-4	2	3	21	22	-3	4	3	37	-38	5	6	3	24	-23
-2	-2	3	112	-109	-2	0	3	123	122	-3	2	3	33	-34	-1	4	3	7	0	-9	7	3	21	21
-1	-2	3	105	-102	-1	0	3	185	184	-2	2	3	23	-24	0	4	3	56	57	-8	7	3	33	31
0	-2	3	42	-40	0	0	3	101	102	-1	2	3	74	-72	1	4	3	71	71	-7	7	3	45	45
2	-2	3	24	22	1	0	3	51	49	0	2	3	76	-75	2	4	3	87	90	-6	7	3	49	48
3	-2	3	40	40	2	0	3	64	62	1	2	3	122	-123	3	4	3	94	95	-5	7	3	44	43
4	-2	3	70	70	3	0	3	38	36	2	2	3	120	-122	4	4	3	51	51	-4	7	3	28	31
5	-2	3	83	79	4	0	3	15	16	3	2	3	97	-90	5	4	3	24	24	-2	7	3	31	-31
6	-2	3	68	63	5	0	3	37	-36	4	2	3	50	-60	-9	5	3	36	-35	-1	7	3	52	-48
7	-2	3	58	57	6	0	3	61	-56	5	2	3	14	15	-8	5	3	38	-35	0	7	3	49	-49
8	-2	3	33	33	7	0	3	50	-48	6	2	3	33	30	-7	5	3	47	-45	1	7	3	45	-45
-8	-1	3	12	-11	8	0	3	39	-39	7	2	3	30	29	-6	5	3	30	-31	2	7	3	37	-38
-7	-1	3	27	-27	-9	1	3	20	-18	8	2	3	30	30	-5	5	3	21	-20	3	7	3	30	-32
-6	-1	3	57	-53	-8	1	3	15	-18	-9	3	3	36	40	-4	5	3	26	24	4	7	3	9	-19
-5	-1	3	75	-75	-6	1	3	38	39	-8	3	3	30	34	-3	5	3	46	43	-8	8	3	24	26
-4	-1	3	66	-66	-5	1	3	66	69	-7	3	3	22	25	-2	5	3	73	72	-6	8	3	5	-9
-3	-1	3	40	-40	-4	1	3	110	117	-5	3	3	40	-39	-1	5	3	105	103	-5	8	3	22	-23
-2	-1	3	44	-45	-3	1	3	92	96	-4	3	3	48	-50	0	5	3	84	81	-4	8	3	34	-33
0	-1	3	70	68	-2	1	3	94	97	-3	3	3	73	-75	1	5	3	53	52	-3	8	3	31	-31
1	-1	3	145	141	-1	1	3	59	58	-2	3	3	122	-123	2	5	3	36	35	-2	8	3	41	-41
2	-1	3	175	176	0	1	3	36	-36	-1	3	3	137	-135	3	5	3	19	22	-1	8	3	58	-57

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	8	3	32	-32	-1	9	4	36	-36	-2	-6	4	73	72	2	-4	4	32	-31	2	-2	4	137	134
1	8	3	7	-9	0	-9	4	37	-37	-1	-6	4	72	72	3	-4	4	9	-11	3	-2	4	76	78
2	8	3	15	15	1	9	4	39	-39	0	-6	4	46	45	4	-4	4	38	35	4	-2	4	13	12
3	8	3	28	26	2	-9	4	16	-17	1	-6	4	30	27	5	-4	4	61	57	5	-2	4	20	-20
4	8	3	19	21	3	9	4	8	-10	2	-6	4	17	-15	6	-4	4	54	51	6	-2	4	38	-37
-7	9	3	21	-21	4	9	4	9	8	3	-6	4	34	-33	7	-4	4	62	59	7	-2	4	39	-37
-6	9	3	42	-40	5	9	4	34	33	4	-6	4	53	-49	8	-4	4	29	28	8	-2	4	30	-27
-5	9	3	42	-41	6	-9	4	41	40	5	-6	4	86	-84	9	-4	4	14	15	9	-2	4	26	-27
-4	9	3	31	-31	7	-9	4	37	38	6	-6	4	64	-63	-7	-3	4	22	-21	-9	-1	4	25	-26
-3	9	3	18	-19	-4	8	4	26	-24	7	-6	4	35	-33	-6	-3	4	36	-33	-8	-1	4	21	-17
-2	9	3	9	1	-3	-8	4	36	-38	8	-6	4	21	-20	-5	-3	4	57	-55	-7	-1	4	12	-7
-1	9	3	16	14	-2	-8	4	36	-36	-7	-5	4	26	27	-4	-3	4	61	-59	-6	-1	4	27	26
0	9	3	31	32	-1	-8	4	22	-23	-6	-5	4	41	40	-3	-3	4	76	-75	-5	-1	4	21	22
1	9	3	25	26	1	8	4	32	29	-5	-5	4	45	42	-2	-3	4	84	-82	-4	-1	4	50	50
2	9	3	30	30	2	8	4	29	27	-4	-5	4	37	37	-1	-3	4	38	-39	-3	-1	4	93	94
-3	10	3	21	21	3	8	4	43	43	-3	-5	4	37	35	1	-3	4	44	43	-2	-1	4	122	122
-2	10	3	42	41	4	-8	4	64	65	-2	-5	4	21	20	2	-3	4	68	65	-1	-1	4	135	131
-1	10	3	35	33	5	-8	4	44	45	-1	-5	4	27	-28	3	-3	4	85	82	0	-1	4	99	100
0	10	3	33	35	6	-8	4	40	39	0	-5	4	43	-42	4	-3	4	95	93	1	-1	4	52	50
1	10	3	16	16	7	-8	4	26	25	1	-5	4	71	-67	5	-3	4	72	70	2	-1	4	62	-62
-4	11	3	31	30	-5	7	4	26	-23	2	-5	4	103	-100	6	-3	4	46	43	3	-1	4	61	-60
-3	11	3	11	12	-3	-7	4	9	8	3	-5	4	97	-93	7	-3	4	25	25	4	-1	4	75	-74
-2	11	3	16	18	-2	-7	4	26	29	4	-5	4	52	-61	8	-3	4	9	-4	5	-1	4	70	-63
3	11	4	6	-8	-1	-7	4	42	40	5	-5	4	20	-17	9	-3	4	21	-22	6	-1	4	50	-47
4	11	4	24	-19	0	-7	4	48	47	8	-5	4	24	24	-9	-2	4	28	-27	7	-1	4	40	-39
-2	12	4	11	16	1	-7	4	64	63	9	-5	4	29	31	-7	-2	4	41	-40	8	-1	4	13	-14
0	12	4	15	-14	2	-7	4	83	83	-7	-4	4	25	23	-6	-2	4	49	-46	-8	0	4	28	27
1	12	4	31	-29	3	-7	4	55	56	-6	-4	4	21	20	-5	-2	4	62	-61	-7	0	4	35	36
2	12	4	46	-45	4	7	4	9	7	-5	-4	4	16	11	-4	-2	4	16	-16	-6	0	4	59	60
3	12	4	39	-42	6	-7	4	18	-19	-3	-4	4	57	-55	-3	-2	4	15	17	-5	0	4	75	76
4	12	4	24	-24	7	-7	4	38	-39	-2	-4	4	99	-97	-2	-2	4	61	59	-4	0	4	73	75
5	12	4	13	-16	8	-7	4	21	-30	-1	-4	4	96	-91	-1	-2	4	116	111	-3	0	4	60	62
-3	-9	4	23	-21	-4	-6	4	33	32	0	-4	4	107	-105	0	-2	4	57	55	-2	0	4	14	17
-2	-9	4	36	-35	-3	-6	4	49	46	1	-4	4	92	-88	1	-2	4	107	104	-1	0	4	35	-35

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 8

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	4	67	-75	3	2	4	84	88	7	4	4	26	-26	-2	7	4	24	-22	2-11	5	33	-33
1	0	4	98	-99	4	2	4	64	62	-9	5	4	10	11	0	7	4	8	0	3-11	5	21	-22
2	0	4	113	-113	5	2	4	39	40	-8	5	4	19	22	1	7	4	36	38	-1-10	5	27	-25
3	0	4	67	-70	6	2	4	24	21	-7	5	4	40	40	2	7	4	38	39	0-10	5	18	-21
4	0	4	50	-50	7	2	4	14	14	-6	5	4	53	65	3	7	4	51	52	2-10	5	7	8
5	0	4	8	-9	-9	3	4	28	-30	-5	5	4	73	72	4	7	4	35	34	3-10	5	16	15
8	0	4	26	26	-8	3	4	27	-31	-4	5	4	49	49	-9	8	4	23	-24	4-10	5	32	31
-9	1	4	28	28	-7	3	4	41	-45	-3	5	4	7	7	-7	8	4	34	-35	5-10	5	30	32
-8	1	4	35	35	-6	3	4	51	-53	-2	5	4	8	4	-6	8	4	33	-31	6-10	5	36	35
-7	1	4	25	24	-5	3	4	44	-49	-1	5	4	47	-44	-5	8	4	24	-24	-3 -9	5	17	-15
-6	1	4	40	41	-3	3	4	38	42	0	5	4	46	-47	-4	8	4	10	0	-2 -9	5	15	-11
-5	1	4	23	27	-2	3	4	65	64	1	5	4	52	-64	-3	8	4	8	14	0 -9	5	32	32
-4	1	4	93	-94	-1	3	4	84	83	2	5	4	98	-91	-2	8	4	33	34	1 -9	5	47	46
-3	1	4	74	-78	0	3	4	93	88	3	5	4	40	-40	-1	8	4	57	54	2 -9	5	44	43
-2	1	4	146	-147	1	3	4	80	79	4	5	4	33	-33	0	8	4	36	36	3 -9	5	35	37
-1	1	4	122	-119	2	3	4	64	68	-9	6	4	28	29	1	8	4	45	47	4 -9	5	21	23
0	1	4	42	47	3	3	4	30	31	-8	6	4	30	34	2	8	4	31	28	7 -9	5	15	-12
1	1	4	44	-42	5	3	4	16	-17	-7	6	4	25	25	-5	9	4	25	25	-3 -8	5	33	35
2	1	4	22	-24	6	3	4	40	-36	-6	6	4	18	17	-5	9	4	25	25	-2 -8	5	46	45
4	1	4	25	24	7	3	4	33	-33	-5	6	4	9	-7	-4	9	4	39	39	-1 -8	5	46	46
5	1	4	55	55	-9	4	4	27	-25	-4	6	4	35	-34	-3	9	4	41	41	0 -8	5	26	26
6	1	4	54	52	-8	4	4	20	-19	-3	6	4	71	-70	-2	9	4	41	40	1 -8	5	34	33
7	1	4	47	47	-6	4	4	9	20	-2	6	4	75	-72	-1	9	4	42	42	2 -8	5	31	29
8	1	4	30	28	-5	4	4	40	41	-1	6	4	79	-78	0	9	4	11	11	3 -8	5	12	-8
-7	2	4	28	-27	-4	4	4	79	81	0	6	4	49	-50	2	9	4	20	-19	4 -8	5	24	-23
-6	2	4	46	-52	-3	4	4	83	84	1	6	4	12	-8	-5	10	4	37	37	5 -8	5	39	-33
-5	2	4	67	-71	-2	4	4	111	110	2	6	4	15	-17	-5	10	4	35	36	6 -8	5	58	-59
-4	2	4	82	-85	-1	4	4	74	71	4	6	4	13	12	-4	10	4	22	24	7 -8	5	40	-41
-3	2	4	58	-70	0	4	4	19	22	5	6	4	25	27	-3	10	4	8	4	-5 -7	5	25	25
-2	2	4	62	-63	2	4	4	41	-44	-7	7	4	25	-25	-2	10	4	7	-2	-4 -7	5	30	30
-1	2	4	19	-20	3	4	4	39	-38	-6	7	4	44	-44	-1	10	4	12	-13	-3 -7	5	39	40
0	2	4	5	-3	4	4	4	53	-53	-5	7	4	59	-67	0	10	4	21	-22	-2 -7	5	33	34
1	2	4	50	51	5	4	4	28	-35	-4	7	4	51	-50	-3	11	4	20	-17	-1 -7	5	22	23
2	2	4	96	100	6	4	4	30	-30	-3	7	4	39	-39	1-11	5	33	-33	0 -7	5	15	-15

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 9

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	-7	5	50	-49	-7	4	5	42	-39	-5	-2	5	55	55	-5	0	5	35	-35	-4	2	5	25	25
2	-7	5	51	-51	-6	4	5	49	-49	-4	-2	5	55	57	-5	0	5	58	-59	-3	2	5	89	92
3	-7	5	47	-47	-5	-4	5	41	-39	-3	-2	5	58	68	-4	0	5	61	-64	-2	2	5	115	117
4	-7	5	50	-51	-4	4	5	34	-33	-2	-2	5	36	35	-3	0	5	91	-96	-1	2	5	117	115
5	-7	5	46	-46	-2	-4	5	8	-8	0	-2	5	16	-15	-2	0	5	178	-177	0	2	5	53	57
6	-7	5	26	-28	-1	-4	5	33	32	1	-2	5	51	-59	-1	0	5	78	-73	1	2	5	45	47
8	-7	5	10	10	0	-4	5	77	76	2	-2	5	99	-98	0	0	5	43	-42	3	2	5	29	-23
-6	-6	5	30	30	1	-4	5	82	81	3	-2	5	39	-91	1	0	5	10	11	4	2	5	45	-45
-5	-6	5	15	14	2	-4	5	84	83	4	-2	5	106	-102	2	0	5	39	42	5	2	5	54	-65
-4	-6	5	8	-3	3	-4	5	73	71	5	-2	5	51	-50	3	0	5	82	83	6	2	5	43	-43
-3	-6	5	8	-9	4	-4	5	28	26	6	-2	5	25	-24	4	0	5	76	75	7	2	5	43	-39
-2	-6	5	53	-54	6	4	5	13	-12	7	-2	5	12	-9	5	0	5	54	53	-9	3	5	12	-14
-1	-6	5	56	-53	7	-4	5	23	-24	8	-2	5	22	21	6	0	5	62	59	-8	3	5	12	15
0	-6	5	59	-58	8	-4	5	30	-28	-9	-1	5	16	17	7	0	5	19	21	-7	3	5	49	50
1	-6	5	70	-70	-8	3	5	22	-19	-8	-1	5	33	33	-8	1	5	29	-24	-6	3	5	55	57
2	-6	5	57	-56	-7	-3	5	9	-18	-7	-1	5	36	35	-7	1	5	59	-62	-5	3	5	74	77
3	-6	5	50	-51	-6	-3	5	13	-13	-6	-1	5	41	39	-6	1	5	65	-66	-4	3	5	61	63
5	-6	5	41	41	-5	-3	5	8	10	-5	-1	5	27	28	-5	1	5	65	-67	-3	3	5	79	80
6	-6	5	33	34	-4	-3	5	25	23	-4	-1	5	4	-5	-4	1	5	68	-69	-2	3	5	46	46
7	-6	5	44	42	-3	-3	5	68	66	-3	-1	5	37	-37	-3	1	5	27	-27	0	3	5	39	-39
8	-6	5	36	38	-2	-3	5	123	119	-2	-1	5	99	-99	-2	1	5	37	35	1	3	5	64	-48
-5	-5	5	14	-13	-1	-3	5	95	94	-1	-1	5	114	-111	-1	1	5	81	80	2	3	5	79	-80
-5	-5	5	25	-22	0	-3	5	42	42	0	-1	5	115	-121	0	1	5	29	30	3	3	5	82	-82
-4	-5	5	49	-50	1	-3	5	50	48	1	-1	5	113	-113	1	1	5	104	105	4	3	5	43	-43
-3	-5	5	69	-68	2	-3	5	19	19	2	-1	5	97	-95	2	1	5	75	77	5	3	5	29	-29
-2	-5	5	82	-80	3	-3	5	24	-22	3	-1	5	35	-36	3	1	5	65	67	7	3	5	7	-3
-1	-5	5	48	-49	4	-3	5	62	-61	4	-1	5	25	26	4	1	5	35	34	-9	4	5	20	23
0	-5	5	31	-30	5	-3	5	75	-73	5	-1	5	53	53	5	1	5	18	-15	-8	4	5	35	36
2	-5	5	29	27	6	-3	5	75	-74	6	-1	5	48	43	7	1	5	22	-23	-7	4	5	35	35
3	-5	5	48	45	7	-3	5	62	-59	7	-1	5	33	34	8	1	5	24	-24	-6	4	5	35	34
4	-5	5	70	68	8	-3	5	27	-25	8	-1	5	35	35	-9	2	5	36	-36	-5	4	5	46	47
5	-5	5	64	61	-8	-2	5	8	5	-9	0	5	17	22	-8	2	5	17	-13	-3	4	5	37	-39
6	-5	5	65	62	-7	-2	5	36	37	-8	0	5	9	8	-7	2	5	8	-10	-2	4	5	92	-92
7	-5	5	30	31	-6	-2	5	56	54	-7	0	5	25	-25	-5	2	5	7	14	-1	4	5	74	-71

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	4	5	60	-63	3	6	5	32	33	-1-10	6		26	25	6	-7	6	53	52	-3	-4	6	93	94
1	4	5	66	-66	-8	7	5	21	-22	0-10	6		36	37	7	-7	6	39	40	-2	-4	6	77	77
2	4	5	42	-41	-5	7	5	11	12	1-10	6		36	35	-5	-6	6	10	-21	-1	-4	6	32	32
3	4	5	19	-19	-4	7	5	41	39	2-10	6		32	30	-5	-6	6	27	-27	0	-4	6	14	13
4	4	5	16	16	-3	7	5	52	51	4-10	6		11	-11	-4	-6	6	40	-41	1	-4	6	49	-45
5	4	5	29	29	-2	7	5	58	56	5-10	6		10	-18	-3	-6	6	41	-41	2	-4	6	49	-49
6	4	5	31	29	-1	7	5	47	42	-3	-9	6	36	37	-2	-6	6	38	-37	3	-4	6	58	-59
-9	5	5	15	17	0	7	5	15	13	-2	-9	6	32	33	0	-6	6	42	42	4	-4	6	53	-52
-8	5	5	7	2	2	7	5	9	-9	-1	-9	6	20	15	1	-6	6	74	72	5	-4	6	64	-63
-7	5	5	15	-13	3	7	5	9	-14	1	-9	6	14	-11	2	-6	6	73	73	6	-4	6	51	-49
-6	5	5	37	-38	4	7	5	22	-21	2	-9	6	24	-23	3	-6	6	53	51	7	-4	6	25	-26
-5	5	5	50	-50	-7	8	5	30	31	3	-9	6	31	-32	4	-6	6	40	40	-8	-3	6	30	28
-4	5	5	59	-60	-6	8	5	46	42	4	-9	6	37	-37	5	-6	6	40	37	-7	-3	6	48	48
-3	5	5	73	-72	-5	8	5	43	42	5	-9	6	42	-43	6	-6	6	30	27	-6	-3	6	42	42
-2	5	5	91	-90	-4	8	5	35	36	6	-9	6	38	-35	7	-6	6	12	-14	-5	-3	6	43	44
-1	5	5	44	-44	-3	8	5	20	19	-4	-8	6	13	8	8	-6	6	18	-13	-4	-3	6	7	7
0	5	5	11	-12	-2	8	5	8	9	-2	-8	6	9	-2	-7	-5	6	33	-31	-3	-3	6	13	13
1	5	5	25	26	0	8	5	23	-24	-1	-8	6	20	-19	-6	-5	6	31	-30	-2	-3	6	18	-18
2	5	5	47	47	1	8	5	29	-29	0	-8	6	46	-46	-4	-5	6	11	13	-1	-3	6	49	-48
3	5	5	40	41	2	8	5	45	-45	1	-8	6	64	-65	-3	-5	6	48	49	0	-3	6	68	-69
4	5	5	40	36	3	8	5	34	-35	2	-8	6	51	-53	-2	-5	6	47	48	1	-3	6	111	-112
5	5	5	26	26	-6	9	5	21	22	3	-8	6	36	-37	-1	-5	6	68	64	2	-3	6	51	-61
6	5	5	27	22	-5	9	5	10	11	4	-8	6	11	-16	0	-5	6	70	70	3	-3	6	62	-64
-9	6	5	12	-15	-4	9	5	7	-8	7	-8	6	24	24	1	-5	6	55	55	4	-3	6	17	-15
-8	6	5	29	-31	-3	9	5	25	-26	-4	-7	6	25	-25	2	-5	6	67	65	5	-3	6	9	12
-7	6	5	42	-43	-2	9	5	44	-42	-3	-7	6	45	-45	3	-5	6	23	25	6	-3	6	29	29
-6	6	5	56	-55	-1	9	5	38	-33	-2	-7	6	56	-57	4	-5	6	23	-19	7	-3	6	38	37
-5	6	5	55	-57	0	9	5	32	-33	-1	-7	6	43	-44	5	-5	6	50	-47	8	-3	6	33	30
-4	6	5	40	-41	1	9	5	19	-17	0	-7	6	41	-39	6	-5	6	52	-52	-7	-2	6	20	19
-2	6	5	28	26	-6	10	5	24	-22	1	-7	6	23	-24	7	-5	6	44	-44	-4	-2	6	63	-63
-1	6	5	44	41	-5	10	5	32	-33	2	-7	6	5	-4	8	-5	6	31	-31	-3	-2	6	86	-86
0	6	5	38	37	-4	10	5	32	-29	3	-7	6	14	15	-5	-4	6	18	17	-2	-2	6	89	-90
1	6	5	45	46	-3	10	5	28	-26	4	-7	6	50	49	-5	-4	6	45	43	-1	-2	6	87	-85
2	6	5	42	41	-2	10	5	31	-30	5	-7	6	51	49	-4	-4	6	46	44	0	-2	6	25	-25

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 11

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	-2	5	14	-11	1	0	6	55	57	2	2	6	42	-83	-9	5	6	33	-35	0	7	5	29	-27
3	-2	5	17	17	2	0	6	34	33	3	2	6	47	-49	-7	5	6	26	-28	1	7	6	45	-46
4	-2	6	85	83	3	0	6	13	14	6	2	6	27	25	-6	5	6	22	-21	2	7	6	35	-36
5	-2	6	71	69	4	0	6	35	-34	7	2	6	23	24	-4	5	6	7	11	3	7	6	24	-22
6	-2	6	65	67	5	0	6	63	-63	-9	3	6	27	31	-3	5	6	63	63	-8	8	6	7	9
7	-2	6	42	44	6	0	6	50	-51	-8	3	6	12	12	-2	5	6	76	76	-5	8	6	18	-17
8	-2	6	11	12	7	0	6	38	-39	-5	3	6	23	-24	-1	5	6	79	75	-4	8	6	37	-35
-8	-1	5	23	-22	8	0	6	21	-23	-4	3	6	46	-47	0	5	6	57	57	-3	8	6	46	-45
-7	-1	6	34	-33	-9	1	6	12	-12	-3	3	6	79	-80	1	5	6	36	34	-2	8	6	50	-49
-6	-1	5	74	-73	-8	1	6	12	-2	-2	3	0	115	-116	2	5	6	29	29	-1	8	6	34	-34
-5	-1	6	50	-49	-7	1	6	31	32	-1	3	6	53	-61	3	5	6	16	-13	2	8	6	17	15
-4	-1	6	48	-45	-6	1	6	44	45	0	3	6	46	-45	4	5	6	21	-21	3	8	6	21	18
-3	-1	6	69	-71	-5	1	6	58	60	1	3	6	6	1	5	5	6	27	-26	-7	9	6	31	-31
-2	-1	6	33	-34	-4	1	6	65	69	2	3	6	29	29	-8	6	6	9	4	-6	9	6	38	-38
-1	-1	6	7	6	-3	1	6	66	72	3	3	6	25	25	-7	6	6	31	32	-5	9	6	33	-31
0	-1	6	61	60	-2	1	6	71	73	4	3	6	53	54	-6	6	6	39	36	-4	9	6	25	-25
1	-1	6	88	89	-1	1	6	39	38	5	3	6	49	48	-5	6	6	49	48	-3	9	6	16	-15
2	-1	6	103	102	0	1	6	18	-18	6	3	6	45	43	-4	6	6	49	49	0	9	6	23	23
3	-1	6	75	76	1	1	6	53	-51	7	3	6	26	24	-3	6	6	58	59	1	9	6	28	26
4	-1	6	48	46	2	1	6	57	-58	-8	4	6	24	-23	-2	6	6	49	50	-4	10	6	6	11
5	-1	6	29	27	3	1	6	76	-76	-7	4	6	42	-47	-1	6	6	22	22	-3	10	6	27	28
6	-1	6	13	12	4	1	6	74	-73	-6	4	6	75	-76	0	6	6	13	-13	-2	10	6	36	31
7	-1	6	15	-14	5	1	6	55	-55	-5	4	6	54	-55	1	6	6	41	-42	-1	10	6	23	23
8	-1	6	20	-20	6	1	6	35	-32	-4	4	6	35	-38	2	6	6	35	-33	-1	-10	7	7	-9
-9	0	5	24	-19	7	1	6	12	-18	-3	4	6	40	-42	3	6	6	40	-40	0	-10	7	20	-19
-8	0	6	39	-39	-9	2	6	13	14	-2	4	6	14	-12	4	6	6	32	-31	1	-10	7	40	-39
-7	0	6	34	-37	-8	2	6	36	37	-1	4	6	38	35	5	6	6	22	-22	2	-10	7	27	-28
-6	0	5	40	-41	-7	2	6	59	63	0	4	6	40	39	-8	7	6	28	28	3	-10	7	25	-27
-5	0	6	7	-6	-6	2	6	57	59	1	4	6	70	71	-7	7	6	40	40	-2	-9	7	20	-20
-4	0	6	15	16	-5	2	6	36	37	2	4	6	77	79	-6	7	6	42	44	-1	-9	7	33	-36
-3	0	6	54	55	-2	2	6	46	-45	3	4	6	54	53	-5	7	6	33	32	0	-9	7	32	-31
-2	0	6	114	113	-1	2	6	80	-78	4	4	6	42	42	-4	7	6	12	7	1	-9	7	40	-39
-1	0	6	77	77	0	2	6	80	-79	5	4	6	7	3	-2	7	6	44	-42	2	-9	7	15	-17
0	0	6	77	79	1	2	6	80	-82	-9	5	6	24	-24	-1	7	6	46	-44	5	-9	7	29	29

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 12

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	-8	7	33	31	-6	-5	7	23	23	-1	-3	7	13	-11	3	-1	7	41	-43	4	1	7	38	37
-4	-8	7	29	-31	-5	-5	7	26	25	0	-3	7	52	49	4	-1	7	51	-49	5	1	7	55	56
-3	-8	7	35	-37	-4	-5	7	42	44	1	-3	7	73	71	5	-1	7	60	-61	6	1	7	47	48
-2	-8	7	14	-15	-3	-5	7	29	30	2	-3	7	58	67	6	-1	7	59	-57	7	1	7	31	33
0	-8	7	14	14	-2	-5	7	13	12	3	-3	7	71	70	7	-1	7	16	-18	-9	2	7	15	14
1	-8	7	11	15	-1	-5	7	28	-26	4	-3	7	55	65	8	-1	7	16	-15	-8	2	7	20	-20
2	-8	7	33	33	0	-5	7	64	-62	5	-3	7	53	53	-9	0	7	9	11	-7	2	7	28	-26
3	-8	7	49	52	1	-5	7	89	-87	6	-3	7	46	45	-8	0	7	28	27	-6	2	7	37	-37
4	-8	7	47	45	2	-5	7	80	-80	7	-3	7	6	7	-7	0	7	51	50	-5	2	7	54	-56
5	-8	7	48	47	3	-5	7	51	-49	8	-3	7	21	-18	-6	0	7	47	45	-4	2	7	47	-49
6	-8	7	29	29	4	-5	7	28	-27	-8	-2	7	35	-33	-5	0	7	52	52	-3	2	7	72	-73
-5	-7	7	12	-9	5	-5	7	26	-25	-7	-2	7	46	-44	-4	0	7	52	52	-2	2	7	42	-42
-3	-7	7	9	9	6	-5	7	9	-6	-6	-2	7	43	-41	-3	0	7	25	25	-1	2	7	20	-17
-2	-7	7	21	20	7	-5	7	18	19	-4	-2	7	7	5	-2	0	7	23	22	0	2	7	29	29
-1	-7	7	22	23	8	-5	7	32	31	-3	-2	7	27	25	-1	0	7	35	-36	1	2	7	73	72
0	-7	7	70	70	-7	-4	7	30	30	-2	-2	7	49	48	0	0	7	93	-93	2	2	7	69	69
1	-7	7	76	78	-6	-4	7	25	24	-1	-2	7	48	47	1	0	7	108	-109	3	2	7	52	53
2	-7	7	53	53	-4	-4	7	34	-33	0	-2	7	112	111	2	0	7	65	-66	4	2	7	44	44
3	-7	7	22	24	-3	-4	7	62	-60	1	-2	7	120	119	3	0	7	63	-63	5	2	7	42	41
5	-7	7	23	-21	-2	-4	7	58	-57	2	-2	7	97	98	4	0	7	27	-27	6	2	7	25	20
7	-7	7	29	-30	-1	-4	7	59	-57	3	-2	7	31	31	5	0	7	6	-7	-9	3	7	19	-19
-5	-6	7	18	17	0	-4	7	75	-73	5	-2	7	19	-19	7	0	7	26	27	-8	3	7	34	-35
-4	-6	7	42	40	1	-4	7	55	-55	6	-2	7	38	-38	-9	1	7	20	27	-7	3	7	51	-53
-3	-6	7	45	46	2	-4	7	25	-24	7	-2	7	33	-31	-8	1	7	35	34	-6	3	7	41	-42
-2	-6	7	62	63	4	-4	7	42	42	8	-2	7	33	-33	-7	1	7	47	46	-5	3	7	8	-10
-1	-6	7	39	38	5	-4	7	48	48	-8	-1	7	11	-15	-6	1	7	27	23	-3	3	7	27	29
0	-6	7	26	26	6	-4	7	59	58	-5	-1	7	35	33	-5	1	7	19	-19	-2	3	7	36	56
1	-6	7	7	8	7	-4	7	43	43	-4	-1	7	75	75	-4	1	7	45	-46	-1	3	7	61	57
2	-6	7	17	-17	8	-4	7	23	24	-3	-1	7	109	112	-3	1	7	88	-91	0	3	7	86	85
3	-6	7	39	-39	-6	-3	7	20	-21	-2	-1	7	105	105	-2	1	7	86	-86	1	3	7	65	67
4	-6	7	55	-54	-5	-3	7	36	-37	-1	-1	7	60	58	-1	1	7	55	-54	2	3	7	52	53
5	-6	7	56	-56	-4	-3	7	59	-60	0	-1	7	33	35	0	1	7	42	-43	3	3	7	31	32
6	-6	7	47	-47	-3	-3	7	79	-80	1	-1	7	26	-25	1	1	7	62	-62	4	3	7	11	-11
7	-6	7	23	-23	-2	-3	7	50	-52	2	-1	7	19	-18	2	1	7	31	-30	5	3	7	23	-24

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 13

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	3	7	25	-26	0	6	7	21	-21	-1	-9	8	23	25	2	-6	8	46	-49	-2	-3	8	52	51
-9	4	7	19	-18	1	6	7	20	-22	0	-9	8	35	35	3	-6	8	9	2	-1	-3	8	67	64
-6	4	7	24	22	3	6	7	8	8	1	-9	8	34	30	4	-5	8	8	10	0	-3	8	56	55
-5	4	7	26	26	4	6	7	23	25	2	-9	8	32	32	5	-5	8	10	10	1	-3	8	47	48
-4	4	7	61	63	-8	7	7	17	-15	3	-9	8	24	25	6	-6	8	25	24	2	-3	8	11	12
-3	4	7	90	91	-7	7	7	31	-30	4	-9	8	23	23	7	-6	8	33	32	3	-3	8	36	-33
-2	4	7	69	69	-6	7	7	33	-33	5	-9	8	13	10	-5	-5	8	34	-35	4	-3	8	55	-53
-1	4	7	37	37	-5	7	7	33	-31	-3	-8	8	27	25	-4	-5	8	42	-41	5	-3	8	53	-55
0	4	7	14	15	-4	7	7	33	-34	-2	-8	8	28	25	-3	-5	8	63	-61	6	-3	8	53	-52
1	4	7	12	-11	-3	7	7	33	-32	-1	-8	8	33	32	-2	-5	8	38	-35	7	-3	8	24	-27
2	4	7	21	-21	-2	7	7	14	-15	0	-8	8	44	45	-1	-5	8	34	-34	-8	-2	8	12	12
3	4	7	37	-39	0	7	7	21	20	1	-8	8	33	33	0	-5	8	25	-25	-7	-2	8	21	19
4	4	7	39	-39	1	7	7	23	37	2	-8	8	7	10	2	-5	8	23	20	-6	-2	8	32	32
5	4	7	37	-36	2	7	7	40	40	3	-8	8	14	-15	3	-5	8	57	56	-5	-2	8	32	31
6	4	7	28	-28	3	7	7	29	32	4	-8	8	37	-38	4	-5	8	61	60	-4	-2	8	60	59
-9	5	7	6	9	-7	8	7	31	-29	5	-8	8	35	-35	5	-5	8	53	53	-3	-2	8	55	56
-8	5	7	34	35	-6	8	7	22	-22	6	-8	8	29	-31	6	-5	8	33	20	-2	-2	8	21	20
-7	5	7	40	42	-5	8	7	5	-7	-5	-7	8	29	29	7	-5	8	15	12	0	-2	8	55	-53
-6	5	7	50	52	-3	8	7	25	25	-4	-7	8	33	33	-7	-4	8	32	-27	1	-2	8	72	-71
-5	5	7	45	46	-2	8	7	35	34	-3	-7	8	25	25	-6	-4	8	29	-25	2	-2	8	82	-77
-3	5	7	5	8	-1	8	7	41	39	-2	-7	8	18	17	-5	-4	8	31	-28	3	-2	8	68	-69
-2	5	7	7	1	0	8	7	42	41	-1	-7	8	12	-12	-4	-4	8	26	-24	4	-2	8	50	-50
-1	5	7	31	-28	1	8	7	28	27	0	-7	8	16	-19	-3	-4	8	29	-23	5	-2	8	38	-37
0	5	7	55	-54	2	8	7	25	21	1	-7	8	27	-25	-2	-4	8	18	15	6	-2	8	15	-14
1	5	7	64	-64	-6	9	7	15	15	2	-7	8	47	-48	-1	-4	8	51	51	7	-2	8	12	12
2	5	7	47	-47	-5	9	7	24	21	3	-7	8	50	-53	0	-4	8	73	73	-8	-1	8	40	39
3	5	7	34	-32	-4	9	7	31	30	4	-7	8	53	-53	1	-4	8	87	85	-7	-1	8	33	32
-8	6	7	25	24	-3	9	7	44	44	5	-7	8	39	-41	2	-4	8	59	60	-6	-1	8	27	25
-7	6	7	23	21	-2	9	7	40	39	-5	-6	8	8	7	3	-4	8	34	34	-4	-1	8	21	-21
-5	6	7	16	-17	-1	9	7	16	13	-3	-6	8	16	-20	4	-4	8	15	12	-3	-1	8	38	-37
-4	6	7	28	-26	0-10	8		15	-14	-2	-6	8	24	-24	7	-4	8	31	-29	-2	-1	8	58	-57
-3	6	7	51	-52	2-10	8		14	12	-1	-6	8	59	-58	-7	-3	8	28	-24	-1	-1	8	80	-79
-2	6	7	75	-74	3-10	8		31	33	0	-6	8	77	-77	-4	-3	8	55	55	0	-1	8	116	-116
-1	6	7	44	-40	-2	-9	8	6	8	1	-6	8	71	-72	-3	-3	8	61	61	1	-1	8	100	-100

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 14

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	-1	8	47	-48	-9	2	8	20	-21	-6	4	8	28	31	-8	7	8	17	-17	-4	-7	9	28	-27
4	-1	8	29	31	-8	2	8	28	-29	-4	4	8	42	-43	-5	7	8	27	27	-3	-7	9	27	-29
5	-1	8	26	26	-7	2	8	29	-32	-3	4	8	44	-44	-4	7	8	44	42	-2	-7	9	35	-35
6	-1	8	32	30	-6	2	8	5	1	-2	4	8	55	-53	-3	7	8	47	44	-1	-7	9	34	-33
7	-1	8	37	36	-5	2	8	32	36	-1	4	8	53	-58	-2	7	8	43	42	0	-7	9	43	-45
-6	0	8	14	-13	-4	2	8	67	70	0	4	8	54	-64	-1	7	8	33	31	1	-7	9	22	-23
-5	0	8	45	-44	-3	2	8	93	94	1	4	8	50	-60	0	7	8	17	15	2	-7	9	12	15
-4	0	8	77	-80	-2	2	8	67	67	2	4	8	34	-33	1	7	8	18	-16	3	-7	9	33	32
-3	0	8	111	-110	-1	2	8	61	60	4	4	8	18	15	-7	8	8	30	31	4	-7	9	38	41
-2	0	8	79	-78	0	2	8	51	51	5	4	8	23	25	-5	8	8	25	23	5	-7	9	42	43
-1	0	8	23	-21	1	2	8	21	22	-7	5	8	13	-8	-5	8	8	25	25	6	-7	9	28	30
0	0	8	16	15	2	2	8	13	14	-6	5	8	30	-32	-4	8	8	24	24	-5	-6	9	38	-37
1	0	8	30	30	3	2	8	23	-24	-5	5	8	36	-37	-3	8	8	22	25	-4	-6	9	38	-38
2	0	8	35	35	4	2	8	49	-49	-4	5	8	59	-61	-1	8	8	10	-9	-3	-6	9	18	-17
3	0	8	44	46	5	2	8	44	-43	-3	5	8	81	-82	0	8	8	22	-23	-2	-6	9	7	-1
4	0	8	50	48	6	2	8	45	-43	-2	5	8	53	-53	1	8	8	33	-31	-1	-6	9	22	24
5	0	8	55	55	-8	3	8	23	24	-1	5	8	16	-15	-6	9	8	16	13	0	-6	9	37	35
6	0	8	35	36	-7	3	8	37	35	0	5	8	7	9	-3	9	8	26	-25	1	-6	9	37	37
-9	1	8	17	-20	-6	3	8	33	32	1	5	8	22	21	-2	9	8	33	-29	2	-6	9	46	44
-8	1	8	35	-36	-5	3	8	35	35	2	5	8	23	21	-1	9	8	26	-24	3	-6	9	54	54
-7	1	8	43	-45	-4	3	8	59	62	3	5	8	29	27	0	9	8	24	-23	4	-6	9	50	50
-6	1	8	36	-37	-3	3	8	64	66	4	5	8	29	30	-1	-9	9	17	17	5	-6	9	28	27
-5	1	8	28	-26	-2	3	8	19	20	5	5	8	25	25	0	-9	9	10	-2	6	-6	9	9	-3
-4	1	8	28	-28	-1	3	8	21	-18	-8	6	8	33	-34	2	-9	9	22	-25	7	-6	9	21	-17
-2	1	8	32	32	0	3	8	49	-50	-7	6	8	39	-42	3	-9	9	37	-40	-3	-5	9	27	30
-1	1	8	45	45	1	3	8	66	-66	-6	6	8	37	-35	4	-9	9	41	-37	-2	-5	9	41	40
0	1	8	91	90	2	3	8	58	-59	-5	6	8	16	-16	-2	-8	9	21	-20	-1	-5	9	65	64
1	1	8	93	95	3	3	8	37	-39	-4	6	8	20	-20	-1	-8	9	33	-33	0	-5	9	77	75
2	1	8	72	71	4	3	8	30	-30	-3	6	8	24	23	0	-8	9	46	-45	1	-5	9	59	57
3	1	8	33	32	5	3	8	20	-22	-1	6	8	19	19	1	-8	9	38	-37	2	-5	9	21	22
4	1	8	4	5	6	3	8	8	-3	0	6	8	49	47	2	-8	9	36	-36	3	-5	9	19	-21
5	1	8	9	7	-9	4	8	26	25	1	6	8	47	47	3	-8	9	26	-25	4	-5	9	28	-27
6	1	8	16	-17	-8	4	8	37	38	2	6	8	32	31	4	-8	9	11	-10	5	-5	9	25	-24
7	1	8	27	-25	-7	4	8	33	33	3	6	8	14	17	5	-8	9	10	-9	6	-5	9	36	-35

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 15

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	-5	9	33	-32	1	2	9	44	-44	5	0	9	30	-30	-1	3	9	42	-41	-3	6	9	43	43
-5	-4	9	47	45	2	-2	9	18	17	6	0	9	32	-31	0	3	9	24	-25	-2	6	9	31	27
-4	-4	9	59	58	3	2	9	58	58	7	0	9	28	-28	2	3	9	15	15	-1	6	9	9	-9
-3	-4	9	39	37	4	-2	9	59	60	-7	1	9	10	9	3	3	9	41	38	0	6	9	28	-27
-2	-4	9	22	24	5	2	9	54	55	-6	1	9	27	27	4	3	9	43	43	1	6	9	23	-22
-1	-4	9	25	24	6	-2	9	32	33	-5	1	9	57	55	5	3	9	43	40	2	6	9	20	-20
1	-4	9	15	-1	7	-2	9	14	14	-4	1	9	70	70	-8	4	9	25	-24	3	6	9	28	-28
2	-4	9	45	-43	-8	-1	9	22	-18	-3	1	9	51	50	-7	4	9	33	-34	-7	7	9	35	35
3	-4	9	31	-33	-7	1	9	32	-29	-2	1	9	41	40	-6	4	9	39	-39	-6	7	9	18	15
4	-4	9	65	-64	-6	1	9	39	-39	0	1	9	18	-18	-5	4	9	29	-29	-3	7	9	13	-13
5	-4	9	52	-51	-5	-1	9	46	-46	1	1	9	29	-28	-4	4	9	41	-43	-2	7	9	25	-24
6	-4	9	22	-23	-4	1	9	57	-56	2	1	9	43	-43	-3	4	9	37	-40	-1	7	9	35	-32
-7	-3	9	30	27	-3	-1	9	35	-34	3	1	9	53	-51	-1	4	9	36	33	0	7	9	34	-35
-6	-3	9	29	29	-2	1	9	9	-12	4	1	9	52	-52	0	4	9	58	58	1	7	9	40	-41
-5	-3	9	25	24	-1	1	9	23	23	5	1	9	43	-43	1	4	9	56	54	2	7	9	22	-23
-4	-3	9	19	18	0	1	9	75	74	6	1	9	20	-19	2	4	9	40	41	-6	8	9	16	-14
-3	-3	9	6	3	1	-1	9	59	59	-8	2	9	38	39	3	4	9	26	27	-5	8	9	23	-25
-2	-3	9	39	-39	2	-1	9	55	57	-7	2	9	40	41	4	4	9	12	13	-4	8	9	37	-37
-1	-3	9	79	-75	3	1	9	49	51	-6	2	9	23	23	-8	5	9	37	-35	-3	8	9	45	-44
0	-3	9	83	-82	4	1	9	31	32	-5	2	9	15	15	-7	5	9	29	-29	-2	8	9	26	-24
1	-3	9	70	-68	5	-1	9	25	24	-4	2	9	12	12	-6	5	9	9	-5	-1	8	9	18	-19
2	-3	9	48	-50	7	-1	9	20	-21	-2	2	9	28	-27	-5	5	9	12	11	0	8	9	9	-9
3	-3	9	26	-24	-8	0	9	35	-34	-1	2	9	72	-69	-4	5	9	29	32	1	8	9	6	3
4	-3	9	16	-18	-7	0	9	32	-32	0	2	9	82	-81	-3	5	9	53	52	-4	9	9	17	-17
5	-3	9	19	20	-6	0	9	11	-10	1	2	9	59	-70	-2	5	9	42	39	-3	9	9	11	-15
7	-3	9	33	33	-4	0	9	20	20	2	2	9	43	-44	-1	5	9	43	42	0	-9	10	26	-27
-7	-2	9	9	10	-3	0	9	46	47	5	2	9	11	8	0	5	9	49	49	1	-9	10	15	-17
-5	-2	9	10	-11	-2	0	9	57	57	6	2	9	20	18	1	5	9	26	27	3	-9	10	7	7
-5	-2	9	38	-38	-1	0	9	79	76	-8	3	9	15	15	3	5	9	16	-15	-2	-8	10	8	-11
-4	-2	9	56	-55	0	0	9	91	89	-7	3	9	16	15	4	5	9	16	-20	1	-8	10	22	23
-3	-2	9	57	-57	1	0	9	53	53	-5	3	9	41	-43	-7	6	9	14	14	2	-8	10	40	41
-2	-2	9	50	-49	2	0	9	14	14	-4	3	9	53	-54	-6	6	9	22	22	3	-8	10	40	43
-1	-2	9	57	-56	3	0	9	27	-30	-3	3	9	71	-73	-5	6	9	43	44	4	-8	10	43	44
0	-2	9	73	-70	4	0	9	35	-36	-2	3	9	50	-48	-4	6	9	51	49	5	-8	10	26	27

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 16

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	-7	10	9	7	0	4	10	51	-50	-2	-1	10	40	41	4	1	10	35	37	3	4	10	37	-38
-2	-7	10	22	23	1	-4	10	34	-33	-1	-1	10	40	40	5	1	10	32	31	4	4	10	35	-34
-1	-7	10	45	46	3	-4	10	33	33	0	-1	10	35	35	6	1	10	24	24	-8	5	10	20	24
0	-7	10	49	48	4	4	10	29	30	1	-1	10	6	9	-8	2	10	13	-12	-7	5	10	30	28
1	-7	10	35	35	5	4	10	38	36	2	-1	10	45	-48	-7	2	10	21	-17	-6	5	10	35	35
2	-7	10	29	30	6	-4	10	35	34	3	-1	10	56	-65	-6	2	10	37	-38	-5	5	10	25	25
3	-7	10	21	19	-7	3	10	18	-16	4	-1	10	54	-54	-5	2	10	53	-53	-4	5	10	28	29
-5	-6	10	19	17	-6	-3	10	31	-30	5	-1	10	44	-43	-4	2	10	52	-54	-2	5	10	11	-10
-4	-6	10	36	34	-5	3	10	45	-46	6	-1	10	22	-22	-3	2	10	35	-34	-1	5	10	45	-40
-3	-6	10	40	40	-4	3	10	61	-58	-8	0	10	24	24	0	2	10	29	29	0	5	10	56	-57
-2	-6	10	31	31	-3	3	10	30	-29	-7	0	10	32	31	1	2	10	45	45	1	5	10	37	-38
-1	-6	10	31	32	-1	-3	10	6	1	-6	0	10	44	43	2	2	10	48	48	2	5	10	23	-25
0	-6	10	23	23	0	3	10	13	11	-5	0	10	57	57	3	2	10	49	52	3	5	10	11	-12
2	-6	10	28	-28	1	-3	10	40	41	-4	0	10	44	41	4	2	10	42	42	-7	6	10	19	16
3	-6	10	42	-41	2	3	10	58	58	-3	0	10	10	1	5	2	10	33	32	-5	6	10	24	-23
4	-6	10	44	-42	3	-3	10	65	68	-2	0	10	23	-23	-8	3	10	34	-33	-4	6	10	24	-23
5	-6	10	36	-36	4	3	10	63	62	-1	0	10	56	-54	-7	3	10	30	-29	-3	6	10	37	-36
6	-6	10	29	-27	5	3	10	42	43	0	0	10	51	-59	-6	3	10	22	-22	-2	6	10	35	-34
-5	-5	10	46	44	-7	2	10	26	-24	1	0	10	52	-62	-5	3	10	8	-14	-1	6	10	29	-27
-4	-5	10	35	32	-6	-2	10	26	-25	2	0	10	46	-47	-4	3	10	7	7	0	6	10	29	-28
-3	-5	10	9	3	-5	2	10	26	-25	3	0	10	33	-33	-3	3	10	8	9	1	6	10	11	-15
-2	-5	10	14	-13	-4	-2	10	5	-4	4	0	10	37	-39	-2	3	10	49	48	-6	7	10	20	-19
-1	-5	10	34	-34	-3	2	10	22	22	5	0	10	11	-12	-1	3	10	69	69	-5	7	10	36	-32
0	-5	10	38	-38	-2	2	10	43	41	6	0	10	16	15	0	3	10	73	71	-4	7	10	33	-33
1	-5	10	48	-46	-1	2	10	81	80	-8	1	10	27	27	1	3	10	53	52	-3	7	10	18	-19
2	-5	10	49	-49	0	2	10	86	86	-7	1	10	23	22	2	3	10	20	19	-1	7	10	9	10
3	-5	10	41	-41	1	2	10	56	55	-5	1	10	18	-17	-5	4	10	20	21	0	7	10	25	24
4	-5	10	43	-42	2	-2	10	35	35	-4	1	10	31	-31	-5	4	10	33	33	1	7	10	25	25
5	-5	10	12	17	5	-2	10	13	-13	-3	1	10	42	-41	-4	4	10	66	66	-5	8	10	7	1
-5	-4	10	10	6	6	2	10	28	-28	-2	1	10	40	-38	-3	4	10	36	35	-2	8	10	22	22
-4	-4	10	17	-17	-6	-1	10	24	22	-1	1	10	78	-74	-2	4	10	34	31	-1	8	10	38	33
-3	-4	10	27	-27	-5	1	10	46	45	0	1	10	52	-61	-1	4	10	29	29	0	8	10	32	32
-2	-4	10	49	-49	-4	1	10	58	57	1	1	10	37	-35	0	4	10	13	12	-2	-8	11	25	29
-1	-4	10	63	-59	-3	-1	10	46	45	3	1	10	38	40	2	4	10	32	-32	-1	-8	11	31	33

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 17

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	-8	11	26	23	-2	-4	11	29	31	-7	-1	11	16	15	4	1	11	19	19	-5	5	11	43	-43
1	-8	11	10	8	-1	-4	11	37	35	-6	-1	11	19	20	-8	2	11	19	-15	-4	5	11	41	-39
2	-8	11	6	-5	0	-4	11	48	48	-5	-1	11	10	13	-6	2	11	13	12	-3	5	11	27	-27
4	-8	11	28	-25	1	-4	11	55	55	-3	-1	11	34	-37	-5	2	11	25	25	1	5	11	15	16
-8	-7	11	23	19	2	-4	11	41	42	-2	-1	11	58	-58	-4	2	11	37	37	2	5	11	29	28
-2	-7	11	10	11	3	-4	11	43	45	-1	-1	11	51	-59	-3	2	11	37	35	3	5	11	37	33
0	-7	11	15	-14	4	-4	11	25	24	0	-1	11	75	-76	-2	2	11	39	40	-7	6	11	25	-23
1	-7	11	37	-35	5	-4	11	8	-1	1	-1	11	33	-33	-1	2	11	56	55	-6	6	11	17	-17
2	-7	11	50	-53	6	-4	11	20	-20	2	-1	11	9	-7	0	2	11	37	39	-5	6	11	23	-24
3	-7	11	44	-47	-6	-3	11	6	4	3	-1	11	9	-2	1	2	11	14	14	-4	6	11	7	-5
4	-7	11	35	-36	-5	-3	11	9	15	5	-1	11	23	22	2	2	11	19	-23	-3	6	11	10	13
5	-7	11	12	-16	-4	-3	11	34	35	6	-1	11	32	27	3	2	11	32	-34	-2	6	11	23	22
-2	-6	11	37	-36	-3	-3	11	33	30	-6	0	11	26	-27	4	2	11	35	-32	-1	6	11	42	39
-1	-6	11	50	-49	-2	-3	11	52	51	-5	0	11	49	-49	5	2	11	29	-23	0	6	11	41	38
0	-6	11	44	-43	-1	-3	11	57	56	-4	0	11	53	-52	-8	3	11	16	15	1	6	11	31	32
1	-6	11	31	-33	0	-3	11	29	26	-3	0	11	39	-37	-5	3	11	35	35	2	6	11	13	16
2	-6	11	16	-17	1	-3	11	18	18	-2	0	11	26	-25	-5	3	11	46	47	-6	7	11	15	14
4	-6	11	6	-1	2	-3	11	17	-19	1	0	11	23	21	-4	3	11	43	42	-4	7	11	30	28
5	-6	11	26	26	3	-3	11	28	-26	2	0	11	41	42	-2	3	11	13	-15	-3	7	11	29	26
-5	-5	11	26	-27	4	-3	11	36	-37	3	0	11	57	58	-1	3	11	26	-25	-2	7	11	18	21
-4	-5	11	34	-32	5	-3	11	37	-38	4	0	11	52	50	0	3	11	30	-29	-1	7	11	32	30
-3	-5	11	40	-42	6	-3	11	30	-27	5	0	11	25	25	1	3	11	37	-37	0	7	11	21	18
-2	-5	11	35	-33	-7	-2	11	19	18	-8	1	11	26	-24	2	3	11	48	-49	-4	8	11	23	21
-1	-5	11	19	-20	-6	-2	11	35	34	-7	1	11	30	-29	3	3	11	39	-36	-3	8	11	14	11
0	-5	11	6	-2	-5	-2	11	46	43	-6	1	11	31	-29	4	3	11	31	-29	-2	8	11	11	-6
1	-5	11	20	21	-4	-2	11	48	48	-5	1	11	43	-44	-7	4	11	19	18	0	-8	12	27	-27
2	-5	11	39	40	-3	-2	11	25	24	-4	1	11	22	-20	-6	4	11	9	12	1	-8	12	30	-29
3	-5	11	50	53	-1	-2	11	25	-24	-3	1	11	25	25	-4	4	11	14	-14	2	-8	12	31	-27
4	-5	11	42	41	0	-2	11	28	-27	-2	1	11	39	37	-3	4	11	31	-33	-2	-7	12	33	-34
5	-5	11	27	29	1	-2	11	42	-38	-1	1	11	51	57	-2	4	11	43	-40	-1	-7	12	30	-32
6	-5	11	18	21	2	-2	11	81	-81	0	1	11	50	48	-1	4	11	59	-56	0	-7	12	23	-22
-6	-4	11	26	-22	3	-2	11	52	-54	1	1	11	57	55	0	4	11	56	-57	2	-7	12	11	15
-3	-4	11	36	-35	4	-2	11	38	-40	2	1	11	44	46	1	4	11	28	-29	3	-7	12	22	20
-4	-4	11	28	-27	5	-2	11	20	-19	3	1	11	25	25	-5	5	11	26	-24	4	-7	12	33	33

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 18

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	F
-3	-6	12	13	-11	5	-3	12	16	18	-4	1	12	45	42	-1	4	12	30	25	0	-5	13	32	-30
-1	-6	12	11	12	-6	-2	12	18	-15	-3	1	12	33	34	0	4	12	30	29	1	-5	13	38	-3
0	-6	12	25	25	-5	-2	12	28	-27	-2	1	12	13	11	1	4	12	28	27	2	-5	13	30	-3
1	-6	12	40	40	-4	-2	12	40	-38	0	1	12	17	-15	2	4	12	31	33	3	-5	13	35	-3
2	-6	12	42	45	-3	-2	12	46	-45	1	1	12	31	-31	3	4	12	27	25	4	-5	13	11	-1
3	-6	12	40	41	-2	-2	12	50	-49	2	1	12	42	-40	-5	5	12	8	-2	-4	-4	13	20	-1
4	-6	12	28	28	-1	-2	12	47	-47	3	1	12	44	-47	-5	5	12	11	11	-3	-4	13	33	-3
-3	-5	12	30	30	0	-2	12	33	-31	4	1	12	36	-37	-4	5	12	18	16	-2	-4	13	50	-4
-2	-5	12	41	39	1	-2	12	17	16	-7	2	12	24	20	-3	5	12	33	31	-1	-4	13	41	-39
-1	-5	12	51	50	2	-2	12	30	28	-6	2	12	25	22	-2	5	12	39	37	0	-4	13	29	-22
0	-5	12	36	35	3	-2	12	30	29	-5	2	12	18	19	-1	5	12	36	33	2	-4	13	8	12
1	-5	12	21	19	4	-2	12	40	40	-4	2	12	7	4	0	5	12	29	27	4	-4	13	30	27
4	-5	12	13	-13	5	-2	12	29	29	-3	2	12	12	-13	2	5	12	12	-7	-5	-3	13	35	-31
5	-5	12	31	-32	-7	-1	12	21	-22	-2	2	12	54	-53	-5	6	12	26	25	-4	-3	13	32	-30
-5	-4	12	37	35	-6	-1	12	33	-31	-1	2	12	47	-44	-5	6	12	35	35	-3	-3	13	9	-15
-4	-4	12	30	29	-5	-1	12	40	-40	0	2	12	46	-42	-4	6	12	29	28	-2	-3	13	10	-19
-3	-4	12	30	30	-4	-1	12	34	-33	1	2	12	39	-40	-3	6	12	9	12	0	-3	13	20	21
-2	-4	12	34	32	-3	-1	12	17	-20	2	2	12	25	-25	0	6	12	10	-7	1	-3	13	37	35
-1	-4	12	10	11	-1	-1	12	37	38	3	2	12	18	-20	1	6	12	19	-15	2	-3	13	46	40
0	-4	12	18	-18	0	-1	12	41	40	-7	3	12	8	-9	-2	7	12	25	-23	3	-3	13	41	42
1	-4	12	35	-34	1	-1	12	48	48	-6	3	12	19	-18	-1	7	12	32	-25	4	-3	13	37	35
2	-4	12	43	-44	2	-1	12	49	50	-5	3	12	27	-29	-1	-7	13	33	31	-6	-2	13	15	-19
3	-4	12	47	-48	3	-1	12	43	45	-4	3	12	49	-48	0	-7	13	30	28	-3	-2	13	21	22
4	-4	12	40	-42	4	-1	12	25	23	-3	3	12	31	-31	1	-7	13	25	25	-2	-2	13	38	37
5	-4	12	28	-27	-4	0	12	19	22	-2	3	12	42	-41	2	-7	13	20	21	-1	-2	13	48	47
-6	-3	12	16	17	-3	0	12	44	44	-1	3	12	34	-33	-3	-6	13	25	26	0	-2	13	46	44
-4	-3	12	6	7	-2	0	12	58	55	0	3	12	16	-15	-2	-6	13	31	32	1	-2	13	25	24
-3	-3	12	13	-11	-1	0	12	62	60	2	3	12	27	28	-1	-6	13	30	29	2	-2	13	29	27
-2	-3	12	43	-43	0	0	12	29	26	3	3	12	29	28	0	-6	13	10	9	3	-2	13	10	10
-1	-3	12	48	-45	1	0	12	24	24	-7	4	12	25	-24	1	-6	13	11	-10	4	-2	13	18	-13
0	-3	12	43	-41	5	0	12	22	-20	-6	4	12	36	-34	2	-6	13	23	-23	-6	-1	13	17	15
1	-3	12	47	-50	-7	1	12	15	12	-5	4	12	36	-35	3	-6	13	32	-32	-5	-1	13	36	33
2	-3	12	45	-44	-6	1	12	38	35	-4	4	12	29	-30	-2	-5	13	11	-10	-4	-1	13	35	34
3	-3	12	29	-31	-5	1	12	49	48	-2	4	12	16	14	-1	-5	13	17	-15	-3	-1	13	44	41

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 19

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	-1	13	48	45	3	2	13	34	34	3	-5	14	31	33	-1	0	14	18	-16	-2	-4	15	17	16
-1	-1	13	29	25	-5	3	13	9	-7	-3	-4	14	6	11	0	0	14	9	10	0	-4	15	19	-16
0	-1	13	10	10	-4	3	13	7	6	-2	-4	14	21	20	1	0	14	28	27	1	-4	15	28	-28
1	-1	13	28	-29	-3	3	13	23	21	-1	-4	14	27	25	2	0	14	31	33	2	-4	15	29	-29
2	-1	13	39	-40	-2	3	13	40	39	0	-4	14	34	32	3	0	14	37	38	-3	-3	15	19	-20
3	-1	13	35	-33	-1	3	13	47	43	1	-4	14	35	33	-6	1	14	26	-25	-2	-3	15	23	-25
4	-1	13	34	-32	0	3	13	33	31	2	-4	14	31	32	-5	1	14	17	-17	-1	-3	15	34	-32
-5	0	13	29	30	1	3	13	21	18	3	-4	14	24	21	-2	1	14	27	25	0	-3	15	34	-34
-5	0	13	32	32	2	3	13	15	14	-4	-3	14	20	21	-1	1	14	27	27	1	-3	15	33	-30
-4	0	13	13	14	-6	4	13	23	23	-3	-3	14	37	35	0	1	14	38	35	2	-3	15	29	-29
-2	0	13	11	-13	-4	4	13	35	31	-2	-3	14	48	44	1	1	14	38	35	-4	-2	15	19	-21
-1	0	13	35	-34	-3	4	13	35	34	-1	-3	14	38	35	2	1	14	23	24	-3	-2	15	34	-35
0	0	13	38	-39	-2	4	13	29	27	0	-3	14	17	18	-5	2	14	21	19	-2	-2	15	39	-38
1	0	13	45	-42	0	4	13	10	3	1	-3	14	9	-4	-4	2	14	22	24	-1	-2	15	29	-26
2	0	13	30	-31	1	4	13	22	-21	3	-3	14	23	-22	-3	2	14	34	32	0	-2	15	11	-4
3	0	13	30	-31	2	4	13	29	-28	-5	-2	14	31	28	-2	2	14	47	43	2	-2	15	18	17
-5	1	13	11	-7	-5	5	13	33	29	-4	-2	14	19	18	-1	2	14	30	29	-2	-1	15	12	11
-5	1	13	14	-14	-4	5	13	13	12	-2	-2	14	6	3	0	2	14	7	9	-1	-1	15	20	20
-4	1	13	29	-26	-2	5	13	15	-17	0	-2	14	20	-19	-5	3	14	30	28	0	-1	15	30	30
-3	1	13	39	-41	-1	5	13	32	-28	1	-2	14	44	-44	-4	3	14	23	21	1	-1	15	35	34
-2	1	13	52	-48	0	5	13	26	-24	2	-2	14	39	-40	-3	3	14	6	8	2	-1	15	33	32
-1	1	13	44	-41	1	5	13	22	-21	3	-2	14	33	-34	-1	3	14	11	-11	-4	0	15	23	21
0	1	13	22	-21	-4	6	13	20	-21	-4	-1	14	15	-14	0	3	14	25	-25	-3	0	15	39	35
2	1	13	7	11	-3	6	13	28	-24	-3	-1	14	29	-29	1	3	14	33	-33	-2	0	15	42	41
3	1	13	14	16	-2	6	13	27	-24	-2	-1	14	43	-41	-5	4	14	8	1	-1	0	15	37	32
4	1	13	28	26	-1	6	13	23	-23	-1	-1	14	46	-44	-4	4	14	10	-13	0	0	15	20	18
-5	2	13	32	-31	-1	-6	14	30	-31	0	-1	14	28	-28	-3	4	14	26	-26	-5	1	15	20	20
-5	2	13	43	-41	0	-6	14	27	-26	1	-1	14	11	-15	-2	4	14	35	-32	-3	1	15	17	18
-4	2	13	36	-35	1	-6	14	18	-18	3	-1	14	9	1	-1	4	14	35	-31	-2	1	15	9	15
-3	2	13	21	-19	2	-6	14	10	-10	-6	0	14	28	-24	0	4	14	22	-22	-1	1	15	5	2
-2	2	13	15	-12	-3	-5	14	24	-25	-5	0	14	29	-25	-4	5	14	24	-22	0	1	15	17	-15
0	2	13	26	25	-2	-5	14	26	-24	-4	0	14	30	-28	-3	5	14	15	-18	1	1	15	24	-26
1	2	13	37	36	1	-5	14	20	20	-3	0	14	29	-29	-2	5	14	17	-14	-3	2	15	23	-22
2	2	13	39	40	2	-5	14	27	28	-2	0	14	25	-23	0	-5	15	21	20	-2	2	15	34	-31

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RHENIUM-RING 1 GUENTER VON AU SEPTEM PAGE 20

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	2	15	30	-28	-3	3	15	35	-30	-2	-2	16	23	25	-2	-1	16	29	28	0	0	16	29	-28
0	2	15	30	-30	-2	3	15	34	-32	-1	-2	16	28	29	0	-1	16	10	-11	-3	1	16	33	-33
1	2	15	22	-23	-1	3	15	20	-10	0	-2	16	36	32	-2	0	16	14	-13	-2	1	16	29	-30
-4	3	15	22	-22	-2	4	15	9	8	-3	-1	16	30	28	-1	0	16	28	-23	-1	1	16	24	-23

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) P. F. FRANKLAND, J. Chem. Soc. 2, 263 (1848-1849).

2) J. CHATT und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. 1959, 4020.

3) W. HIEBER, Adv. Organomet. Chem. 8, 1 (1970).

4) G. WILKINSON, Angew. Chem. 86, 664 (1974).

5) E. O. FISCHER, Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976).

6) H. BEHRENS und R. WEBER, Z. Naturforsch. 7b, 321 (1952); Z. Anorg. Allg. Chem. 281, 190 (1955).

7) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogenous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

8) A. ANDREETA, F. COUTI und G. G. FERRARI, Aspects of Homogenous Catalysis, S. 224, Carlo Manfredi Editore, Milano 1970.

9) O. ROELEN, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

10) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

11) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

12) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

13) A. GUMBOLDT, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 299 (1970).

14) H. WEBER, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 329 (1970).

15) C. P. CASEY und H. E. TUINSTRA, J. Am. Chem. Soc. 100, 2270 (1978).

16) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

17) B. BOGDANOVIC, Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979).

18) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORNE, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

19) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

20) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

21) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).

22) J. X. McDERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

23) S. J. McLAIN, C. D. WOOD und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 4558 (1979)

24) M. R. CHURCHILL und W. Y. YOUNG, J. Am. Chem. Soc. 101, 6462 (1979).

25) M. EPHRITIKHINE und M. L. H. GREEN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 926.

26) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. LIU und P. BURK, J. Am. Chem. Soc. 100, 2418 (1978).

27) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, P. MARTINELLI, M. BENETTI und S. PUCCI, J. Organomet. Chem. 165, 253 (1979).

28) A. K. CHEETHAM, R. J. PUDDEPHAT, A. ZALKIN, D. H. TEMPLETON und L. K. TEMPLETON, Anorg. Chem. 15, 2997 (1976).

29) C. S. CUNDY und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 665, J. Organomet. Chem. 144, 317 (1978).

30) U. SCHUBERT und A. RENGSTL, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

31) Y. WATANABE, T. MITSUDO, M. YAMASHITA, M. TANAKA und Y. TAKEGAMI, Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett. 1973, 475.

32) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262; P. D. BROTHERTON, C. L. RASTON, A. H. WHITE und S. B. WILD, ibid. 1976, 1193.

33) B. D. DOMBEK, J. Organomet. Chem 169, 315 (1979).

34) M. I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 16, 73 (1977).

35) R. J. McKINNEY, R. HOXMEIER und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 3059 (1975).

36) B. T. HUIE, C. B. KNOBLER, R. J. McKINNEY und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 99, 7862 (1977).

37) G. W. PARSHALL, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).

38) J. F. van BAAR, K. VRIEZE und D. J. STUFKENS, J. Organomet. Chem. 85, 259 (1975).

39) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 134, 95 (1977).

40) I. B. COLLMANN, Acc. Chem. Res. 1, 136 (1968); L. VASKA, ibid. 1, 335 (1968); J. HALPERN, ibid. 3, 386 (1970).

41) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 139, 189 (1977).

42) H. F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

43) S. J. McLAIN, R. R. SCHROCK, P. R. SHARP, M. R. CHURCHILL und W. J. YOUNGS, J. Am. Chem. Soc. 101, 263 (1979).

44) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 811.

45) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. M. LIU und P. L. BURK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

46) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 735.

47) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

48) M. A. BENNETT und R. WATT, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 94.

49) R. J. McKINNEY und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 3066 (1975).

50) G. PETERS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

51) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966).

52) C. S. KRAIHANZEL und C. M. BARTISH, J. Am. Chem. Soc. 94 3572 (1972).

53) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

54) E. LINDNER und W.-P. MEIER, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

55) W.-P. MEIER, J. STRÄHLE und E. LINDNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 427, 154 (1976).

56) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

57) E. LINDNER, K.-W. RODATZ und J.-P. GUMZ, Chem. Ber. 111, 125 (1978).

58) E. LINDNER und W.-P. MEIER, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).

59) E. LINDNER und K.-W. RODATZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 162 (1977).

60) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 105, 85 (1976).

61) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

62) S. HOEHNE, E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organomet. Chem. 139, 315 (1977).

63) G. MUNDING, B. SCHILLING, M. WEISHAUPT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 169 (1977).

64) V. KÜLLMER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 110, 237 (1977).

65) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 568 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 18, 534 (1979).

66) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

67) M. C. BAIRD, J. Organomet. Chem. 64, 289 (1974).

68) R. R. SCHROCK und G. W. PARSHALL, Chem. Rev. 76, 243 (1976).

69) J. Y. MEROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAN und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

70) P. W. HALL, R. J. PUDDEPHAT, K. R. SEDDON und C. F. H. TIPPER, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

71) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. M. LIU und P. L. BURK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

72) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7418 (1978).

73) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

74) J. X. McDERMOTT und G. M. WITHESIDES, J. Am. Chem. Soc. 96, 947 (1974).

75) J. D. FELLMANN, G. A. RUPPRECHT und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5099 (1979).

76) S. J. McLAIN und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 100, 1315 (1978).

77) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

78) A WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

79) S. E. JACOBSON, P. REICH-ROHRWIG und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 12, 717 (1974).

80) R. G. SEVERON und A. WOJCICKI, J. Am. Chem. Soc. 101, 877 (1979).

81) T. C. FLOOD, F. J. DISANTI und D. L. MILES, Anorg. Chem. 15, 1910 (1976).

82) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

83) H. BERKE und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

84) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

85) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

86) J. P. COLLMAN, R. G. FINKE, J. N. CAWSE und J. I. BRAUMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 4766 (1978).

87) R. B. KING, A. D. KING jr., M. Z. IQBAL und C. C. FRAZIER, J. Am. Chem. Soc. 100, 1687 (1978).

88) H.-J. EBERLE, Dissertat., Univ. Tübingen 1980.

89) H.-J. KLEINER, Liebigs Ann. Chem. 1974, 751.

90) W. HIEBER, W. BECK und G. BRAUN, Angew. Chem. 72, 795 (1960); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 65 (1961).

91) H. BEHRENS und R. WEBER, Z. Naturforsch. 7b, 321 (1952); Z. Anorg. Allg. Chem. 281, 190 (1955).

92) W. C. KASKA, J. Am. Chem. Soc. 90, 6340 (1968).

93) J. E. ELLIS, S. G. HENTGES, D. G. KALINA und G. P. HAGEN, J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).

94) J. E. ELLIS und R. A. FALTYNEK, J. Am. Chem. Soc. 99, 1801 (1977).

95) H. D. KAESZ und R. B. SAILLANT, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

96) E. LINDNER, G. VON AU und H.-J. EBERLE, Z. Naturforsch. 33b, 1296 (1978).

97) E. LINDNER, G. VON AU und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

98) P. W. JOLLY, M. I. BRUCE und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. 1965, 5830.

99) P. LEMOINE und M. GROSS, J. Organomet. Chem. 133, 193 (1977).

100) F. CALDERAZZO, persönliche Mitteilung.

101) C. P. CASEY und R. L. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 93, 3554 (1971).

102) C. H. GAME, M. GREEN, J. R. MOSS und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 351.

103) M. J. MAYS und R. N. F. SIMPSON, J. Chem. Soc. A, 1967, 1936.

104) J. MÜLLER, Angew. Chem. 84, 725 (1972);, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

105) J. T. MUSHER und E. J. COREY, Tetrahedron 18, 791 (1962).

106) J. T. MOELWYN-HUGHES, A. W. B. GARNER und N. GORDON, J. Organomet. Chem. 26, 373 (1971).

107) E. SINGLETON, J. T. MOELWYN-HUGHES und A. W. B. GARNER, J. Organomet. Chem. 21, 449 (1970).

108) J. M. JENKINS und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. A, 1966, 1407.

109) C. A. TOLMAN, W. C. SEIDEL und D. H. GERLACH, J. Am. Chem. Soc. 94, 2669 (1972).

110) C. S. KRAIHANZEL und P. K. MAPLES, Inorg. Chem. 7, 1806 (1968).

111) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 125 (1962).

112) P. S. BRATERMAN und R. J. CROSS, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 657; Chem. Soc. Rev. 2, 271 (1973).

113) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

114) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem. 191, 143 (1980).

115) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.

116) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber., im Erscheinen.

117) E. LINDNER und G. VON AU, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.

118) E. LINDNER und G. VON AU, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

119) M. HANACK, persönliche Mitteilung.

120) E. LINDNER und G. VON AU, unveröffentlichte Ergebnisse.

121) E. LINDNER und G. VON AU, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

122) C. D. BEARD, K. BAUM und V. GRAKAUSKAS, J. Org. Chem. 38, 3673 (1973).

123) E. LINDNER und S. HOEHNE, unveröffentlichte Ergebnisse.

124) E. W. H. RANKIN und A. ROBERTSON, J. Organomet. Chem. 105, 331 (1976).

125) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 52.

126) N. FLITCROFT, J. M. LEACH und F. J. HOPTON, J. Inorg. Nuclear Chem. 32, 137 (1970).

127) E. LINDNER, G. VON AU, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber., in Vorbereitung.

128) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S 217 und 245, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968.

129) S. HOEHNE, H. LESIECKI, H.-D. EBERT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 32b, 707 (1977).

130) W. FISCHER, E. HELLNER, A. CHATZIDAKIS und K.DIMROTH, Tetrahedron Lett. 59, 6227 (1968).

131) W. KITCHING und C. W. FONG, Organomet. Chem. Rev. A 5, 281 (1970).

132) F. A. HARTMAN und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).

133) J. A. GLADYSZ und W. TAM, J. Am. Chem. Soc. 100, 2545 (1978).

134) C. P. CASEY, M. A. ANDREWS und Dr. R. McALISTER, J. Am. Chem. Soc. 101, 3371 (1979).

135) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

136) H. BERKE, persönliche Mitteilung.

137) S. B. BUTTS, E. M. HOLT, S. H. STRAUSS, N. W. ALCOCK, R. E. STIMSON und D. F. SHRIVER, J. Am. Chem. Soc. 101, 5864 (1979).

138) W. BECK, W. HIEBER und H. TENGLER, Chem. Ber. 94, 862 (1961).

139) W. HIEBER, G. BRAUN und W. BECK, Chem. Ber. 93, 901 (1960).

140) M. DILGESSA und M. D. CURTIS, J. Organomet. Chem. 172, 177 (1979).

141) G. FUNK, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Tübingen.

142) H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 105, 3574 (1972).

143) R. K. HARRIS, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).

144) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I 1977, 1340.

145) P. J. STANG, Z. RAPPOPORT, M. HANACK und L. SUBRAMANIAN, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

146) M. HANACK, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 333 (1978).

147) R. D. HOWELLS und J. D. McCOWN, Chem. Rev. 1977, 69.

148) E. LINDNER, G. VON AU und H.-J. EBERLE, Chem. Ber., im Erscheinen.

149) D. DIETRICH, in Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd. VII/2a, Teil 1, S. 893, Thieme, Stuttgart 1973.

150) R. SALZER, J. FRUWERT UND H.-J. KÖHLER, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 255, 1173 (1974).

151) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn., 16, 260 (1968).

152) H. C. KAUFMANN, Handbook of Organometallic Compound, S. 1514, D. van Nostrand Company Inc., Princeton 1961.

153) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

154) K. SASSE, in Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 213, Thieme, Stuttgart 1964.

155) M. M, RAUHUT und H. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

156) G. PETERS, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

157) W. MÜLLER, Dissertat. Univ. Tübingen 1957; W. HEWERTSON und H. R. WATSON, J. Chem. Soc. 1962, 1490.

158) S. O. GRIM und J. D. MITCHELL, Phosphorus 6, 89 (1976).

159) A. B. BURG und P. J. SLOTA, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1107 (1958).

160) B. SCHILLING, Dissertat. Univ. Tübingen 1977.

161) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

162) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

163) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

164) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

165) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

166) H. H. WILLARD und L. R. PERKINS, Anal. Chem. 25, 1934 (1953).

167) R. DEPOVERE und R. DEVIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2470.

168) D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

169) G. SHELDRICK, Univ. Cambridge 1976.

Z U S A M M E N F A S S U N G

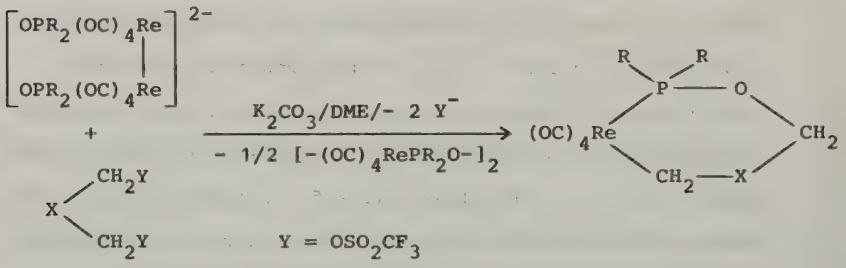
Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen spielen bei organischen Synthesen eine wichtige Rolle. Dabei finden die Schlüsselreaktionen fast ausschließlich an labilen M-C-σ-Bindungen statt. In diesem Zusammenhang treten Metallacyclen häufig als reaktive Zwischenstufen auf. Diese sind jedoch in der Regel so labil, daß sie sich chemisch kaum untersuchen lassen. Stabilere Metallacycloalkane sind indessen zu erwarten, wenn sich auf der einen Seite des Metalls ein Donor-Atom (z. B. Phosphor) und auf der anderen Seite eine reaktive M-C-σ-Bindung befinden. Damit sind noch alle typischen Merkmale für Metallacycloaliphaten vorhanden.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt im wesentlichen die Synthese bisher unbekannter Rhenacycloaliphaten. Hierzu war es zunächst notwendig, die nach einem verbesserten Verfahren erhaltenen Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe des Typs $(OC)_4BrRePR_2AH$ (R = CH_3, C_6H_5; A = O, S) mit Natriumamalgam in Dimethoxyethan zu den reaktiven Zweikern-Anionen $Na_2[(OC)_4RePR_2A]_2$ mit zwei nucleophilen Zentren zu reduzieren:

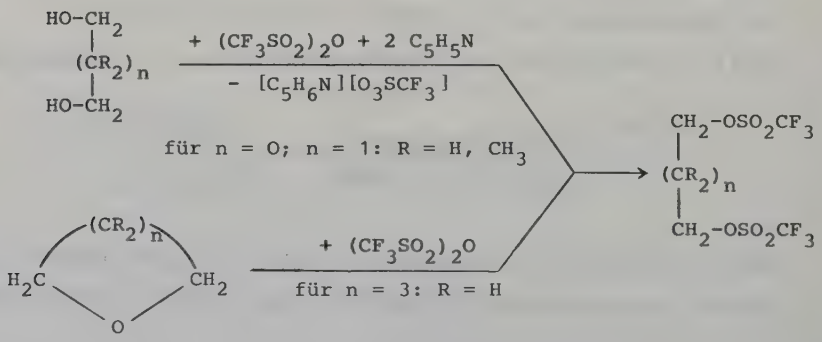
$$2\ \underset{\underset{Br}{|}}{(OC)_4Re} - \underset{\underset{AH}{|}}{PR_2} \xrightarrow[-\ H_2/-\ 2\ NaBr]{Na/Hg/DME} Na_2\left[\begin{array}{c}(OC)_4Re\text{-}PR_2A\\ |\\ (OC)_4Re\text{-}PR_2A\end{array}\right]$$

Durch Umsetzung mit Dimethylsulfat lassen sich die nucleophilen Zentren nachweisen, wobei die methylierten Verbindungen

$CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ entstehen. Eine reduktive Spaltung der Re-Re-Bindung in $[(OC)_4RePR_2A]_2^{2-}$ gelingt im Gegensatz zu den entsprechenden Mangankomplexen nicht. Zu sechs- und siebengliedrigen Rhenacycloalkanen des Typs $(OC)_4\overline{\text{ReP}R_2OCH_2XCH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$, CH_2CH_2] gelangt man durch heterolytische Spaltung der Re-Re-Bindung in $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ mit Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten), die in α,ω-Position carbeniumartige Kohlenstoffatome mit hoher Elektrophilie besitzen, welche durch $CF_3SO_3^-$-Reste stabilisiert sind:



Über die erstmalige Synthese und Eigenschaften der Ethan-, Propan- und Pentandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ [n = 0; n = 1: R = H, CH_3; n = 3: R = H] wird gleichzeitig berichtet. Man erhält sie aus den α,ω-Alkandiolen oder Pentamethylenoxid und $(CF_3SO_2)_2O$:

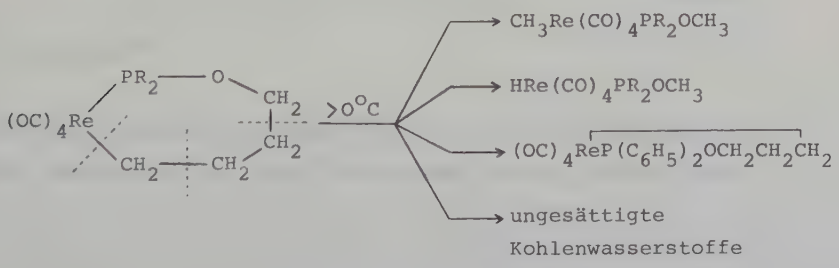


Der besondere leichte Zerfall von $H_2C(CH_2OSO_2CF_3)_2$ und die damit verbundene erhöhte Reaktivität ist auf eine dipolare Wechselwirkung der α-CH_2-Protonen mit den Trifluormethansulfonatresten zurückzuführen.

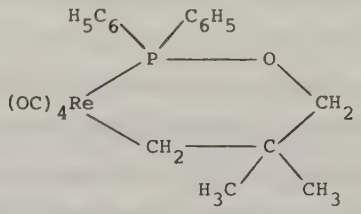
Bei dem primären Angriff der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) an einem nucleophilen Rheniumatom in $[(OC)_4RePR_2O]_2^{2-}$ treten die offenkettigen, ionischen Zwischenprodukte $[OPR_2Re(CO)_4CH_2\text{-}X\text{-}CH_2Y]^-$ auf, die für X = CH_2, $CH_2\text{-}CH_2$, in Konkurrenz zur Cyclisierung, einer β-Wasserstoff-Übertragung unterliegen. Hierdurch erklärt sich die Bildung der Hydrido-Komplexe $[HRe(CO)_4PR_2O]^-$ und $HRe(CO)_4PR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_3$.

Ein besonders wichtiger Faktor für die katalytischen Eigenschaften von Metallacyclen ist ihre Stabilität und damit die Reaktivität der M-C-σ-Bindung. Neben präparativen Aspekten standen deshalb in dieser Arbeit vor allem Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften von Rhenacycloalkanen im Vordergrund.

Während die Rhenacyclohexan-Derivate $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2XCH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] hohe thermische Stabilität besitzen, zerfallen die Rhenacycloheptane bereits oberhalb 0^oC unter Spaltung der α-C-C-Bindung, β-Wasserstoffübertragungs- und Ringverengungsreaktionen:



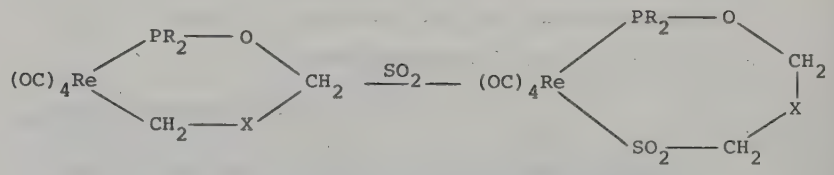
Ihre Labilität ist durch eine hohe Ringspannung und dem Erreichen eines für ß-H-Übertragung günstigen M-C-C-H-Dieder-winkels zu erklären. Wie eine Kristallstrukturbestimmung zeigt, ist schon im Rhenacyclohexan



eine Aufweitung des rheniumbenachbarten Tetraederwinkels an C(4) auf über 123° zu verzeichnen. Dadurch wird verständlich, daß entsprechende Versuche zur Darstellung von Rhenacyclo-oktanen erfolglos verliefen.

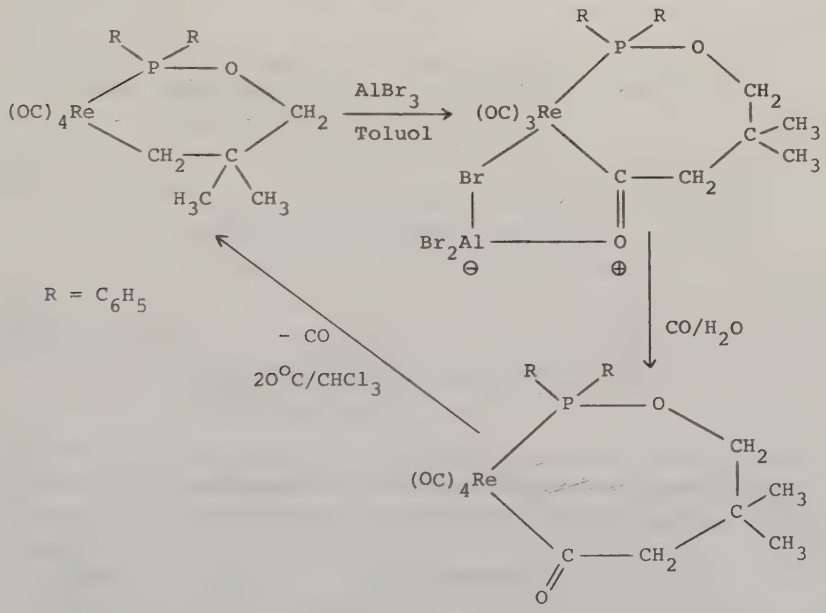
Die Verbindung $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 829.9(4), b = 970.0(2), c = 1376.9(3) pm und α = 92.85(2)°, β = 97.37(3)°, γ = 106.48(3)°, mit Z = 2, d_{ber} = 1.801 g/cm^3.

Obwohl sich die Re-C-σ-Bindung in $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2}$ [R = CH_3, C_6H_5; X = CH_2, $C(CH_3)_2$] mühelos mit SO_2 zu den ringerweiterten Verbindungen $(OC)_4\overline{RePR_2OCH_2\text{-}X\text{-}CH_2SO_2}$ spalten läßt,



gelingt die Einschiebung von CO unter den üblichen Bedingungen (hoher Druck, erhöhte Temperatur) nicht. Aktiviert man jedoch

metallkoordiniertes Kohlenoxid in $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ mit einer Lewis-Säure wie $AlBr_3$, so erhält man in Toluol das Addukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}\cdot AlBr_3$, welches drucklos bei 20°C CO aufnimmt und bei der anschließenden Hydrolyse in das ringerweiterte Insertionsprodukt $(OC)_4\overline{ReP(C_6H_5)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2CO}$ übergeht:



In Lösung spaltet sich schon bei 20°C reversibel CO ab. Damit gelang erstmals die "CO-Einschiebung" in eine Re-C-σ-Bindung.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - G. Gauglitz - G. Häfelinger -

M. Hanack - S. Kemmler-Sack - G. Kortüm - W. Kraus -

D. Krug - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz -

H. Mauser - E. Müller - H. Oberhammer - D. Oelkrug -

H. Pauschmann - G. Pausewang - A. Rieker - W. Rüdorff -

W. Rundel - F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle -

H. Straub - H. Suhr - W. Zeil.

LEBENSLAUF

Günter von Au,
geboren am 31.7.1951 in Illertissen als Sohn des Elektro-Kaufmanns Egon von Au und seiner Ehefrau Luise, geb. Popp. Seit März 1980 verheiratet mit Renate, geb. Seidler.
Geburt unseres Sohnes Benjamin am 29.1.1979.

Schulbesuch

1957–1962	Volksschule in Illertissen
1962–1968	Realschule im Kolleg der Schulbrüder, Illertissen, Abschluß Mittlere Reife

Lehre

1968–1970	Wilhelm Walker KG, Illertissen, Textilveredelung Berufsschule für Chemie in Augsburg Abschluß Facharbeiterbrief als Textilveredler

Studium

1970–1973	Ingenieur- und Fachhochschule Reutlingen, Fachrichtung Chemie/Kunststoffe Abschluß als Ing. (grad.)

ab WS 1973 Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Diplomchemiker-Hauptexamen im November 1976, Diplomarbeit vom 1.12.76–30.6.77 Thema: „Neuartige Komplexe des Rheniums mit zwei funktionellen Zentren".

Doktorarbeit von Dezember 1977 bis Juli 1980 unter Leitung von Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Seit 1978 Wissenschaftlicher Angestellter.